

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Лоцман Кристина Александровна

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФОСФИНОКСИДОВ И СПИРТОВ
К АЦЕТИЛЕНУ, ГЕНЕРИРУЕМОМУ *in situ* ИЗ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Родыгин Константин Сергеевич

Санкт-Петербург
2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену	14
1.1.1. Суперосновные среды	15
1.1.2. Нуклеофилы в реакциях присоединения к ацетилену	17
1.2. Карбид кальция в качестве <i>in situ</i> источника ацетилена.....	30
1.2.1. Реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемого <i>in situ</i> из карбида кальция	32
1.2.2. Области применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому <i>in situ</i> из карбида кальция	34
1.3. Вывод из литературного обзора	35
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	37
2.1. Выбор объектов исследования	37
2.2. Получение фосфиновых лигандов типа 1,2-бис(фосфин)этанов из фосфиноксидов и карбида кальция	39
2.2.1. Присоединение фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому <i>in situ</i> из карбида кальция	41
2.2.2. Получение меченных дейтерием 1,2-бис(фосфиноксид)этанов	45
2.2.3. Получение 1,2-бис(фосфин)этанов и их использование в качестве лигандов	50
2.3. Использование реакции нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену из карбида кальция для циклического получения ацетальдегида	55
2.3.1. Винилирование.....	56
2.3.2. Девинилирование.....	59
2.3.3. Общая последовательность винилирования-девинилирования.....	69
2.4. Использование реакции нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену из карбида кальция для циклического получения полимеров....	76
2.4.1. Получение мономеров на основе природных спиртов и карбида кальция	77
2.4.2. Получение полимеров на основе синтезированных виниловых эфиров	81

2.4.3. Термические свойства полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов.....	83
2.4.4. Пиролиз полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов	86
2.4.5. Переработка полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов	96
2.4.6. Использование полученных полимеров для создания материала для 3D-печати.....	97
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	116
3.1. Оборудование и материалы	116
3.2. Синтез исходных фосфиноксидов.....	119
3.3. Синтез и характеристика 1,2-бис(фосфиноксид)этанов	121
3.4. Синтез и характеристика 1,2-бис(фосфин)этанов	127
3.5. Синтез и характеристика комплексов с полученными 1,2-бис(фосфин)этанами	130
3.6. Синтез ацетальдегида	132
3.7. Синтез и характеристика виниловых эфиров терпеновых спиртов	135
3.8. Синтез и характеристика полимеров	139
3.9. Пиролиз полимеров	141
3.10. Получение материала для 3D-печати из полученных полимеров	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	144
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	145
БЛАГОДАРНОСТИ	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Ацетилен является крупнотоннажным реагентом органического синтеза. В прошлом веке на ацетилене были основаны многие технологии, которые в настоящее время заменены более дешевыми и безопасными процессами, основанными на этилене, пропилене и другом углеводородном сырье. В последние несколько лет, в связи с переходом мирового сообщества к химии, развивающейся в парадигме «устойчивого развития», и экономике замкнутого цикла, все чаще высказывается предположение о возвращении к ацетилену в качестве сырьевой базы, которая может быть получена из возобновляемого источника – угля.

Реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену являются хорошо изученным инструментом введения винильной группы в молекулы многих нуклеофилов. Зачастую данные реакции используются для получения разнообразных мономеров, однако встречаются и работы, в которых с помощью данных реакций усложняют углеродную цепь, получают гетероциклические и другие соединения, которые ранее было невозможно получить в одну стадию. Несмотря на большое количество работ, посвященных реакциям нуклеофильного присоединения к ацетилену, газообразный ацетилен имеет значительные недостатки, такие как взрывоопасность, горючесть, сложности хранения и перевозки. Работа с ним требует использования специального дорогостоящего оборудования для работы под давлением. Все эти недостатки значительно ограничивают применение ацетилена и делают его использование небезопасным.

Карбид кальция является удобным, безопасным и доступным источником ацетилена. В настоящее время особый интерес представляет проведение реакций с ацетиленом через его генерацию из карбида кальция и воды непосредственно в ходе проведения процесса (*in situ*). Такой подход позволяет снизить давление в системе из-за медленного гидролиза карбида кальция, растворимости образующегося ацетилена и расходования его в ходе реакции. Однако

вместе с тем образование гидроксида кальция при гидролизе, а также изменение других параметров реакции, могут влиять на ход процесса, что требует дополнительной оптимизации условий проведения и изучения механизмов реакций. Возможность введения меток дейтерия и углерода-13 через варьирование условий гидролиза карбида кальция, а также легкое дозирование образующегося ацетилена позволяет селективно модифицировать образующийся продукт, что предоставляет значительные преимущества при проведении реакций с *in situ* генерацией ацетилена по сравнению с прямым использованием газообразного ацетилена.

В настоящее время многие реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену были проведены с *in situ* генерацией ацетилена из карбида кальция, в том числе с *O*-, *S*-, *N*-нуклеофилами с образованием соответствующих винильных производных. Стоит отметить, что к текущему моменту применение данной реакции ограничивалось исключительно получением мономеров для дальнейшей полимеризации.

Цель и задачи работы. Целью данной работы являлось расширение областей применения реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, на примере реакций с фосфиноксидами и спиртами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка и оптимизация методики получения меченных и немеченных дейтерием 1,2-бис(фосфиноксид)этанов из фосфиноксидов и карбида кальция.
2. Синтез фосфиновых лигандов из полученных фосфиноксидов.
3. Синтез комплексов никеля и палладия с полученными лигандами.
4. Разработка, оптимизация и масштабирование метода получения меченого и немеченого дейтерием ацетальдегида путём последовательности реакций винилирования и девинилирования спиртов.
5. Синтез виниловых эфиров природных спиртов с использованием карбида кальция и получение полимеров на их основе.

6. Исследование физических и термических свойств полученных полимеров.

7. Пиролиз полученных полимеров на основе терпеновых спиртов и использование продуктов их разложения для повторного синтеза полимеров.

8. Использование полученных полимеров для создания перерабатываемого материала для 3D-печати.

Научная новизна работы заключается в разработке новых областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция: синтеза меченных и немеченных дейтерием фосфиновых лигандов, циклическом способе получения ацетальдегида, а также полимерных материалов из возобновляемого сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработка новых подходов к синтезу фосфиновых лигандов из карбида кальция и фосфиноксидов.

2. Разработка новых методик получения меченных дейтерием фосфиновых лигандов с использованием карбида кальция.

3. Разработка методики винилирования спиртов с помощью карбида кальция без растворителя.

4. Использование спиртов различного строения в синтезе ацетальдегида с помощью последовательности реакций винилирования-девинилирования.

5. Разработка метода получения полимеров из возобновляемого сырья: природных спиртов и карбида кальция.

6. Исследование термических свойств полученных полимеров.

7. Изучение продуктов пиролиза полученных полимеров и механизма их образования.

8. Разработка метода переработки полученных полимеров посредством пиролиза с рециркуляцией образующегося спирта.

9. Использование синтезированных перерабатываемых полимеров из возобновляемого сырья для получения материала для 3D-печати.

Структура и содержание работы. Диссертация включает в себя введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть и заключение. Во введении раскрывается актуальность исследования, характеризуется степень научной разработанности темы, определяются цель и задачи работы, раскрываются теоретическая и практическая значимость. В соответствии с целью диссертационной работы первая часть обзора литературы посвящена реакциям нуклеофильного присоединения к ацетилену, развитию данной реакции, применению суперосновных сред и различных нуклеофилов, используемых в данной реакции. Из-за большого числа недостатков использования газообразного ацетилена, вторая часть литературного обзора посвящена применению в реакциях карбида кальция в качестве *in situ* источника ацетилена. В данной части рассмотрены основные отличия использования карбида кальция от ацетилена, а также представлено развитие реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену с *in situ* генерацией из карбида кальция. Показано, что область применения данной реакции ограничивается получением мономеров для дальнейшей полимеризации.

Обсуждение результатов разделено на 3 основные части, каждая из которых посвящена отдельному новому направлению использования реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. Первая часть посвящена получению лигандов структуры типа 1,2-бис(фосфин)этанов из карбида кальция и фосфиноксидов. В данной части рассмотрена оптимизация условий их получения, границы применимости реакции, получение меченных дейтерием лигандов, а также их использование для создания комплексов с солями металлов. Вторая часть посвящена циклическому получению ацетальдегида из карбида кальция и различных спиртов с помощью последовательности реакций винилирования-девинилирования. В данной части рассмотрены оптимизации обоих составляющих процесса, получение меченого дейтерием ацетальдегида, а также масштабирование реакции. Третья часть обсуждения результатов посвящена получению и переработке полимеров из возобновляемого сырья – природных спиртов и карбида

кальция. В данной части работы рассмотрена последовательность получения полимеров, их термические свойства, изучены продукты пиролиза полимеров, а также показана возможность повторного синтеза полимеров из продуктов пиролиза. В заключении проведено масштабирование методик винилирования и полимеризации, а также показана возможность использования полученных полимеров для создания материала для 3D-печати.

В экспериментальной части изложены методики проведения экспериментов по синтезу веществ, пиролизу полимеров и получению материалов для 3D-печати, а также дано описание физических свойств и спектральных характеристик полученных в ходе работы соединений.

Методология и методы исследования. Для изучения структуры полученных в ходе работы соединений были использованы современные физико-химические методы анализа: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^2H спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией, газовая хромато-масс спектрометрия (ГХ-МС). Для некоторых комплексов полученных лигандов с металлами структура дополнительно подтверждена при помощи рентгеноструктурного анализа (РСА) и рентгенофазового анализа (РФА). Для изучения термических свойств были использованы термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Для определения молекулярной массы полимеров была использована гель-проникающая хроматография (ГПХ). Пиролиз полимеров проводили с помощью пиролизной установки с дальнейшим детектированием образующихся продуктов методом ГХ-МС.

Степень достоверности и апробация результатов. Представленные в работе положения, выносимые на защиту, научно обоснованы и надежно подтверждены экспериментальными результатами. Все физико-химические измерения проводились с использованием современного сертифицированного оборудования в Научном парке СПбГУ (РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические

методы исследования», «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов»).

Материалы диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», 17–20 января 2020, Пансионат МГУ Красновидово (устный и постерный доклад); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», 8–11 октября 2021, Сочи (устный доклад); Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии», 19-20 мая 2022, ИОХ, Москва (постерный доклад); Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», 16–21 сентября 2022, Лоо, Сочи (устный доклад); The Sixth International Scientific Conference "Organic Chemistry Inorganic and Coordination Chemistry Physical and Colloidal Chemistry", 26-30 сентября 2022, Москва (постерный доклад); Всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии», 3-6 июля 2023, Санкт-Петербург (устный доклад).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-20003, а также мегагранта СПбГУ (Pure ID: 92285019).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных наукометрических базах Scopus и Web of Science, а также тезисы 7 докладов на всероссийских и международных научных конференциях, а также конференциях-школах.

Статьи, опубликованные по результатам диссертации:

1. Lotsman, K.A. Atom-economical synthesis of 1,2-bis(phosphine oxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ¹³C-labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin, I. Skvortsova, A.M. Kutsakaya, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov // *Org. Chem. Front.* – 2023. – Vol. 10. – № 4. – P. 1022-1033.

2. Rodygin, K.S. Calcium Carbide Looping System for Acetaldehyde Manufacturing from Virtually any Carbon Source / K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, V.P. Ananikov // ChemSusChem. – 2020. – Vol. 13. – № 14. – P. 3679-3685.

3. Metlyaeva, S.A. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers / S.A. Metlyaeva, K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, D.E. Samoylenko, V.P. Ananikov // Green Chem. – 2021. – Vol. 23. – № 6. – P. 2487-2495.

4. Lotsman, K.A. Synthesis of Divinyl Ether from 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) and Calcium Carbide / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin // Russ. J. Gen. Chem. – 2022. – Vol. 92. – № 11. – P. 2507-2510.

Основные научные результаты:

1. Lotsman, K.A. Atom-economical synthesis of 1,2-bis(phosphine oxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ¹³C-labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin, I. Skvortsova, A.M. Kutsкая, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov // Org. Chem. Front. – 2023. – Vol. 10. – № 4. – P. 1022-1033.

Разработан способ синтеза как меченных, так и немеченных дейтерием фосфиновых лигандов с помощью реакции нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. Показано, что синтезированные лиганды могут быть использованы для получения комплексов палладия и никеля.

Соискатель проводил оптимизацию и синтез всех, как меченных, так и немеченных дейтерием лигандов, исходных фосфиноксидов, восстановление полученных 1,2-бис(фосфиноксид)этанов, а также синтез комплексов с металлами. Соискатель самостоятельно анализировал все ЯМР и масс-спектры. Соискателем проведена интерпретация полученных данных и подготовлен первоначальный черновик публикации.

2. Rodygin, K.S. Calcium Carbide Looping System for Acetaldehyde Manufacturing from Virtually any Carbon Source / K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, V.P. Ananikov // ChemSusChem. – 2020. – Vol. 13. – № 14. – P. 3679-3685.

Разработан циклический способ получения ацетальдегида с использованием последовательности реакций винилирования спиртов с помощью карбида кальция и гидролиза полученных виниловых эфиров в кислой среде с полной рециркуляцией продуктов без применения растворителей.

Соискатель проводил оптимизацию обеих стадий процесса получения ацетальдегида, методов улавливания продукта, а также масштабирование гидролиза. Соискатель самостоятельно анализировал все ЯМР спектры. Соискателем проведена интерпретация полученных данных, а также анализ литературных источников. Соискатель непосредственно участвовал в написании публикации.

3. Metlyayeva, S.A. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers / S.A. Metlyayeva, K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, D.E. Samoylenko, V.P. Ananikov // *Green Chem.* – 2021. – Vol. 23. – № 6. – P. 2487-2495.

Разработан метод синтеза и переработки полимеров из возобновляемого сырья: природных спиртов и карбида кальция. Показано, что полученные полимеры разлагаются при пиролизе до исходных спиртов и соответствующих карбонильных соединений, что может быть использовано для регенерации спирта и повторного получения полимеров на его основе.

Соискатель проводил синтез виниловых эфиров и полимеров совместно со студентом Метляевой С.А. Соискатель анализировал все данные ГХ-МС, установил основные продукты пиролиза полимеров и предложил механизмы их образования. Соискатель самостоятельно проводил пиролиз полимеров в кварцевой трубке, анализировал полученные продукты, восстанавливал полученную реакционную массу и использовал образующийся спирт для повторного синтеза полимеров. Соискатель исследовал термопластичные свойства полимеров. Соискатель участвовал в написании публикации.

4. Lotsman, K.A. Synthesis of Divinyl Ether from 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) and Calcium Carbide / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2022. – Vol. 92. – № 11. – P. 2507-2510.

Разработан метод синтеза дивинилового эфира 2,5-ди(гидроксиметил)фурана, полученного из возобновляемого 5-(гидроксиметил)фурфурола, с помощью реакции нуклеофильного присоединения соответствующего спирта к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. Показано, что синтезированный эфир может быть использован для получения сетчатого полимера.

Соискателем были проведены все синтетические процедуры, в том числе синтез 2,5-ди(гидроксиметил)фурана и его дивинилового эфира, а также получение сетчатого полимера. Соискатель самостоятельно анализировал все полученные данные, проводил поиск литературных источников и подготовил первый черновик публикации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка метода синтеза 1,2-бис(фосфин)этановых лигандов через реакцию нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция.

2. Разработка метода получения меченных дейтерием 1,2-бис(фосфин)этановых лигандов.

3. Разработка циклического способа получения ацетальдегида через последовательность реакций нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, и гидролиза образующегося винилового эфира.

4. Разработка циклического способа получения полимеров из возобновляемого сырья через реакцию нуклеофильного присоединения природных спиртов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция.

5. Закономерности пиролиза полученных полимеров.

6. Создание материалов для 3D-печати из синтезированных полимеров.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Ацетилен является крупнотоннажным промышленным реагентом. Благодаря своей ненасыщенной структуре данный углеводород являлся ключевым строительным блоком, на котором была основана промышленность первой половины XX века [1]. Позже многие реакции с участием ацетилена были заменены более дешевыми технологиями, основанными на этилене, пропилене и другом углеводородном сырье. Однако в настоящее время из-за перехода к «устойчивому развитию» и экономике замкнутого цикла все чаще высказывается предположение об обратном переходе к ацетилену как ключевому возобновляемому сырью, получаемому из угля [2, 3] или метана [4], что делает ацетиленовую химию вновь востребованной и актуальной на сегодняшний день.

Огромный вклад в развитие химии ацетилена внесли такие известные ученые как Кучеров М.Г., Фаворский А.Е., Реппе В.Ю., Шостаковский М.Ф., а также действующий научный руководитель Иркутского института органической химии им А.Е.Фаворского СО РАН, академик РАН – Трофимов Б.А. Благодаря трудам этих великих ученых многие реакции с участием ацетилена стали именными. В целом, химию ацетилена можно разделить на несколько основных направлений (рисунок 1.1), среди которых можно выделить реакции присоединения нуклеофильных (реакции нуклеофильного присоединения) и электрофильных реагентов (реакции электрофильного присоединения) к ацетилену, реакции этинилирования (введение ацетиленового фрагмента), циклоприсоединения (получение ароматических и гетероциклических соединений), карбонилирования (реакции с угарным газом), конденсации и полимеризации (получение димеров, олигомеров и полимеров ацетилена).

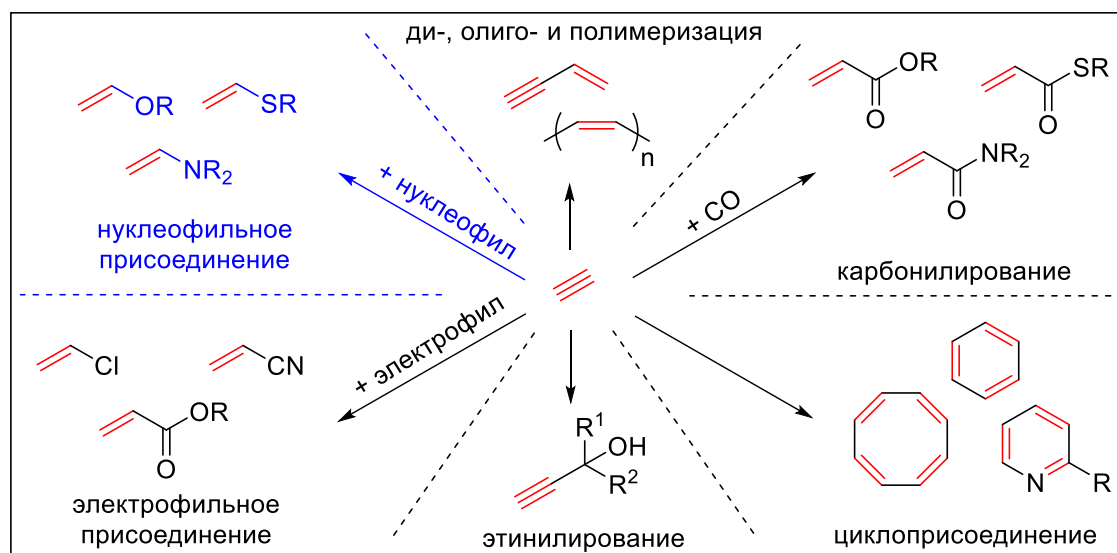


Рисунок 1.1. Основные направления химии ацетилена

Как видно из рисунка, богатая химия ацетилена позволяет получить самые разнообразные ценные продукты органического синтеза в ходе различных превращений. Данное диссертационное исследование ограничено изучением и применением лишь реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену.

1.1. Реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену

Реакциями нуклеофильного присоединения к ацетилену называют реакции, в ходе которых нуклеофильная частица, часто генерируемая с помощью основания, присоединяется к молекуле ацетилена (схема 1.1). Данные реакции называют реакциями винилирования из-за введения соответствующего фрагмента в молекулу.

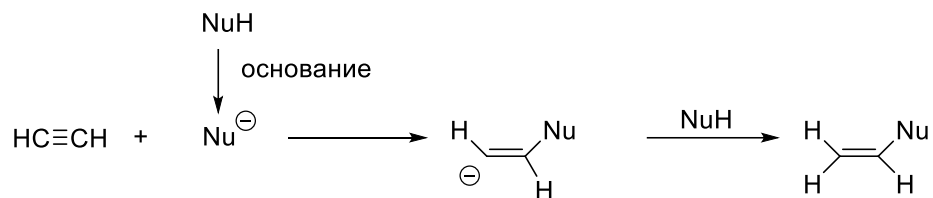


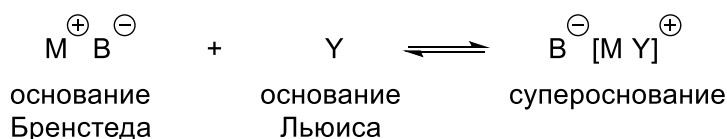
Схема 1.1. Общий механизм реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену

На протяжении большей части XX века реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену проводили в присутствии щелочей, что требовало использования высоких температур и давления. Примером могут являться

работы Реппе В.Ю. и Фаворского А.Е. по синтезу виниловых эфиров [5, 6]. В настоящее время для реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену стали использовать суперосновные среды, что позволило смягчить условия проведения реакции [3, 7].

1.1.1. Суперосновные среды

Супероснование можно определить как комплексное основание, состоящее из сильного основания Бренстеда и основания Льюиса, способного специфично связывать катион щелочного металла, тем самым «обнажая» анион в среде, слабо связывающей анионы [8]. В общем виде данную концепцию изображают схемой 1.2, по сути, представляющей собой зеркальное отражение концепции суперкислотности. Развитием и применением концепции суперосновности активно занимается научная группа Трофимова Б.А., начиная с 1977 года [9].



M = Li, Na, K, Rb, Cs;

V = карбанион, H, OH, OR, NH₂, NR₂;

Y = эфиры (полиэфиры), амины (полиамины), NH₃, криптанды, сульфоксиды, сульфоны, амиды, фосфиноксиды и т.п.

Схема 1.2. Концепция супероснования

В качестве анионов супероснования могут выступать карбанионы, гидроксил, алкоксиды, амины. А в качестве лигандов-комплексообразователей для катиона (разделителями ионных пар) обычно выступают электронодонорные дипольные апротонные растворители (ДМСО, ДМФА и другие), амины, аммиак, полиэфиры и другие соединения, способные селективно связывать катионы металла. К супероснованиям были отнесены системы, имеющие функцию кислотности Гаммета (H_{G}) выше 18.5 [10].

Наиболее доступной, изученной и удобной является суперосновная система КОН-ДМСО. Верхний предел основности такой системы задан

кислотностью ДМСО ($pK_a = 35.1$), при этом обычно, если не принимаются меры по удалению воды, выделяющейся при образовании димсилкалия, то кислотность не превышает 32 (по шкале H_-) (схема 1.3). При снижении содержания воды в ДМСО до 25% система переходит в область суперосновности ($H_- > 20$). Дальнейшее снижение концентрации воды в системе приводит к резкому возрастанию H_- до 30–32 (для 99% ДМСО).

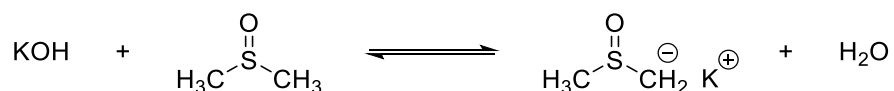


Схема 1.3. Образование димсилкалия в среде КОН-ДМСО

Интересной особенностью данной системы является ее самонастраиваемость (поддержание основности на одном уровне за счет поглощения воды). Поскольку концентрация растворенного КОН в ДМСО мала (около 0.04 моль/л), среда представляет собой гетерогенную систему с твердой щелочью. Поэтому по мере выделения воды в ходе реакции твердая фаза может поглощать лишнюю воду. При этом по мере расходования супероснования в реакции, концентрация КОН также может пополняться из твердой фазы. С этой точки зрения система КОН-ДМСО напоминает межфазную каталитическую систему с переносом анионов [8].

Суперосновные системы применяются для генерации анионов, в том числе карбанионов, и осуществления реакций элиминирования. С их помощью удается депротонировать даже тиофеновые и фурановые циклы с последующим расщеплением образующихся карбанионов до ацетиленовых производных [8]. С ацетиленом суперосновные среды используются как для реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, так и для реакций нуклеофильного присоединения ацетилена (этинилирование) и реакций миграции тройной связи [9, 11]. С использованием суперосновной среды в реакциях нуклеофильного присоединения к ацетилену удалось винилировать метанол при атмосферном давлении в жидкой фазе, вовлечь в реакцию аллиловый спирт, винилировать вторичные ацетиленовые спирты, а также хемо- и региоселективно

провести винилирование оксимов и амидоксимов, которые могут выступать в качестве *C*-, *N*- и *O*-нуклеофилов [7]. Многие из этих реакций ранее считались невозможными или проходили очень плохо.

Недавно было разработано новое поколение суперосновных систем CsF-МОН-ДМСО (где М = Li, Na, К). Данные системы показали более высокую активность при винилировании ацетоксима и многоатомных спиртов, что увеличило выходы соответствующих продуктов на 20–80% при снижении температуры реакции на 10 °С [10, 12]. Повышенная активность данных супероснований объясняется образованием CsОН, обладающего большей основностью, чем КОН, за счет смещения равновесия в сторону образования малорастворимых фторидов (схема 1.4) [9].

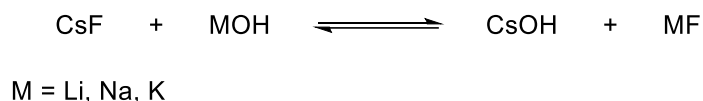


Схема 1.4. Образование CsОН в системе CsF-МОН-ДМСО

Таким образом, проведение реакций в суперосновных средах позволяет значительно смягчить условия проведения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену. Далее будут рассмотрены наиболее используемые нуклеофилы в данных реакциях.

1.1.2. Нуклеофилы в реакциях присоединения к ацетилену

1.1.2.1. *O*-нуклеофилы. Исторически первым типом нуклеофилов, с использованием которого были открыты реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, являются *O*-нуклеофилы, а именно спирты. Данная реакция впервые была обнаружена Фаворским А.Е. в 1888 году, однако практическое значение приобрела лишь в конце 30-х годов XX века в основном благодаря систематическим работам ученика Фаворского А.Е. – Шостаковского М.Ф. и возникновению спроса на продукты данной реакции [13]. В настоящее время взаимодействие спиртов с ацетиленом является удобным и распространенным методом синтеза соответствующих простых виниловых эфиров (схема 1.5). В промышленности данный метод широко используют для получения ценных

мономеров, например, бутилвинилового эфира, из которого полимеризацией получают всемирно известное антисептическое средство «Винилин» (бальзам Шостаковского).

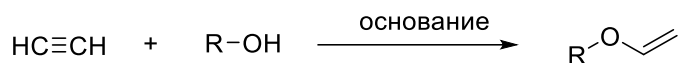


Схема 1.5. Получение простых виниловых эфиров

Большое количество разнообразных спиртов были вовлечены в реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену. Общий механизм реакции соответствует механизму, представленному на схеме 1.1, где Nu = OR. Скорость винилирования зависит от природы спирта и для алифатических спиртов сильно снижается в ряду первичный > вторичный > третичный. Винилирование ароматических спиртов требует более жестких условий: более высокой температуры, большего количества щелочи и воды. Вода в данном случае препятствует полимеризации образующихся виниловых эфиров и повышает скорость винилирования за счет повышения количества арилоксидных ионов [14].

Применение суперосновных условий в реакциях со спиртами позволило значительно смягчить условия проведения реакции. Например, на схеме 1.6 представлено сравнение условий реакций винилирования метанола в присутствии КОН и в суперосновной среде КОН-ДМСО.

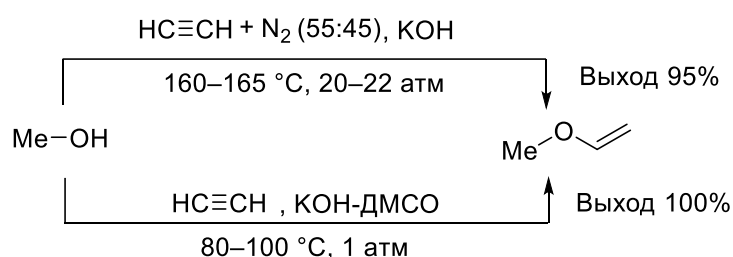


Схема 1.6. Сравнение условий винилирования метанола в суперосновной среде с условиями с использованием КОН

Можно заметить, что в суперосновной среде выход продукта становится количественным, при этом температура реакции снижается на 60 °С, а давление падает с 20 до 1 атмосферы [11].

Использование суперосновных систем позволило вовлечь в реакцию аллиловые спирты, которые ранее считались нереакционноспособными. В зависимости от условий процесса получают разные продукты (схема 1.7). При проведении винилирования аллилового спирта в среде NaOH-NaOAc-DMCO и давлении 12 атмосфер продуктом является простой виниловый эфир аллилового спирта, который быстро изомеризуется в *Z*-1-пропенилвиниловый эфир. Последний продукт также образуется напрямую при проведении реакции в системе KOH-DMCO при атмосферном давлении [3].

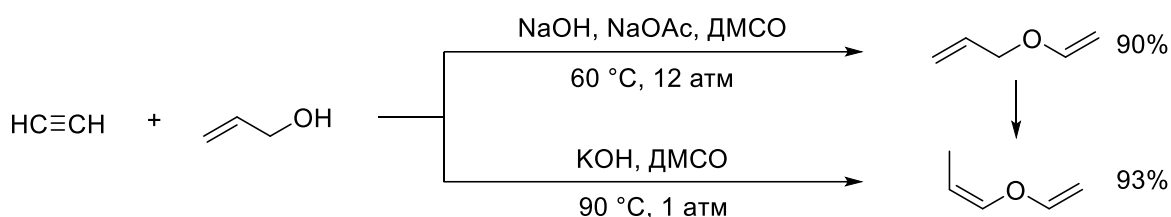


Схема 1.7. Взаимодействие ацетилена с аллиловыми спиртами

Суперосновные условия также позволили винилировать пропаргиловые спирты (схема 1.8). При этом, в зависимости от заместителя менялось соотношение продуктов (винилового эфира ацетиленового спирта и продукта протропной изомеризации), однако основным был продукт изомеризации [3, 15].

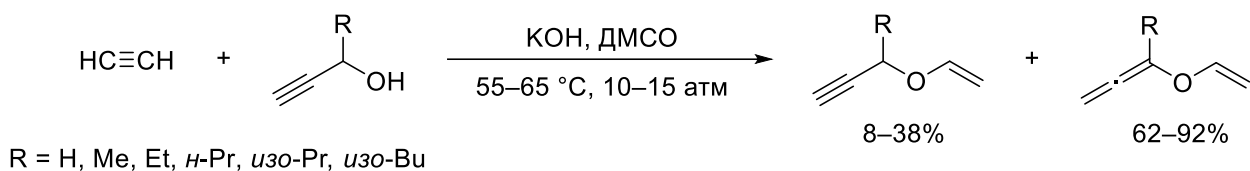


Схема 1.8. Взаимодействие ацетилена с пропаргиловыми спиртами

Долгое время трудностью являлось получение поливиниловых эфиров многоатомных спиртов из-за склонности их к образованию внутренних ацеталей (схема 1.9) [11]. Однако при проведении реакции в суперосновных условиях удалось получить дивиниловый эфир этиленгликоля, а также другие поливиниловые эфиры, в том числе пентаэритрита [10] и глюкозы [16] (схема 1.10).

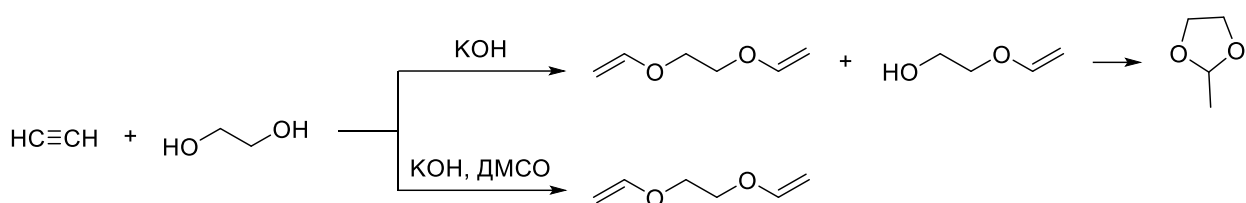


Схема 1.9. Взаимодействие ацетилена с этиленгликолем

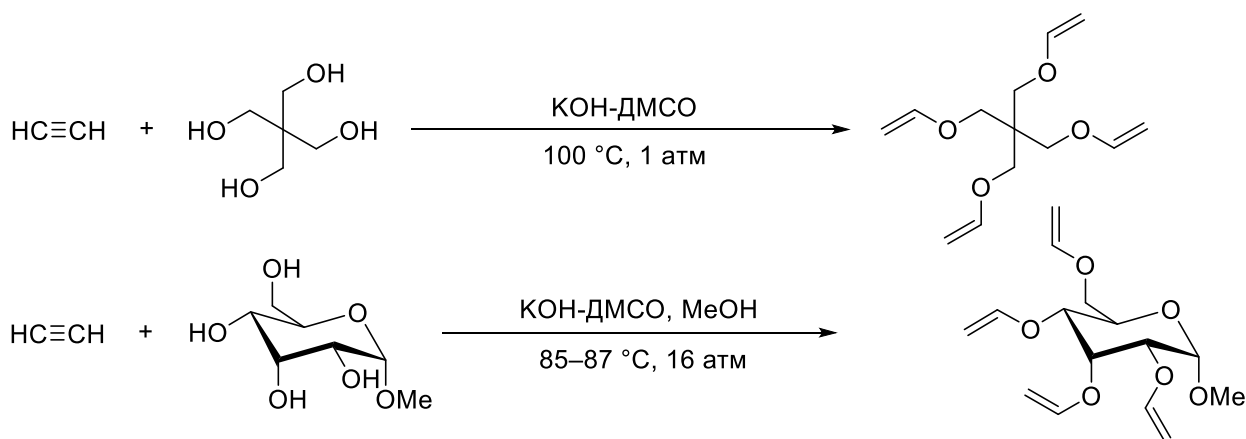


Схема 1.10. Взаимодействие ацетилена с многоатомными спиртами

Получение виниловых эфиров третичных спиртов требует особых условий из-за более низкой реакционной способности по сравнению с первичными и вторичными спиртами. Например, для винилирования *трет*-бутилового спирта в качестве основания используют *трет*-бутилат калия, генерируемый *in situ* из металлического калия и *трет*-бутилового спирта (схема 1.11) [17].

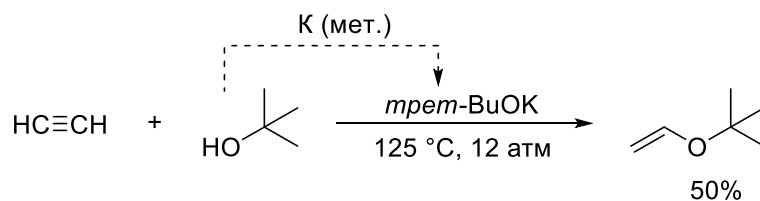


Схема 1.11. Взаимодействие ацетилена с третичным спиртом

Известно также получение виниловых эфиров третичных пропаргиловых спиртов (схема 1.12). Выходы в данной реакции не превышали 40% [18].

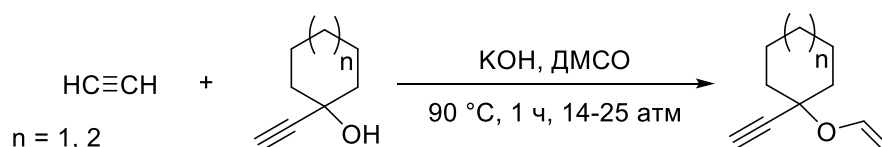


Схема 1.12. Взаимодействие ацетилена с третичными пропаргиловыми спиртами

Помимо различных спиртов в качестве *O*-нуклеофила в реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену может выступать вода. В этом случае вместо ожидаемого эфира образуются другие продукты, объединяемые общим названием «гидратационной полимеризации ацетилена» (схема 1.13) [3].

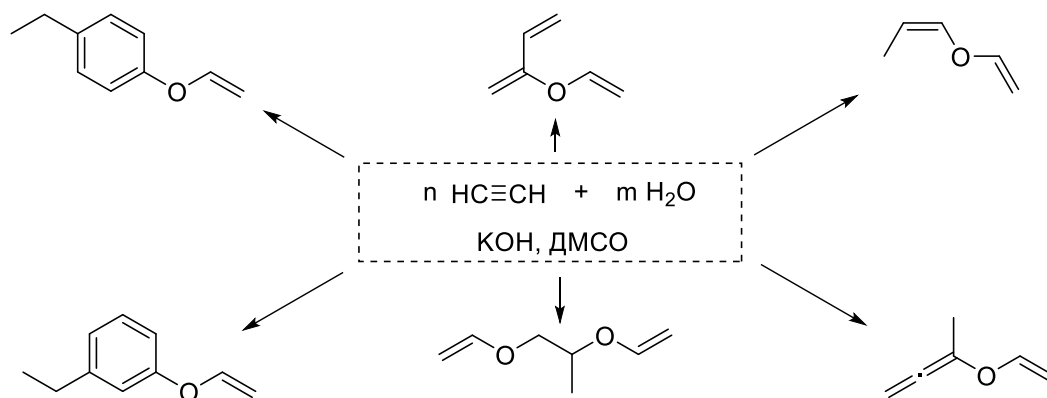


Схема 1.13. Нуклеофильное присоединение воды к ацетилену

Другими хорошо изученными *O*-нуклеофилами, применяемыми в реакциях нуклеофильного присоединения к ацетилену, являются оксимы (схема 1.14). При использовании кетоксимов, содержащих хотя бы одну CH_2 -группу в α -положении к оксимной функциональной группе, в качестве продукта реакции образуются пирролы (реакция Трофимова) (схема 1.15) [3].

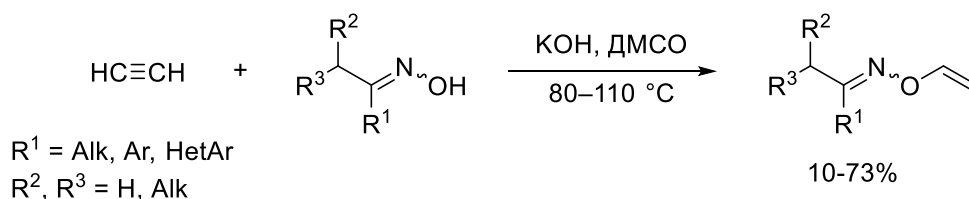


Схема 1.14. Взаимодействие ацетилена с оксимами

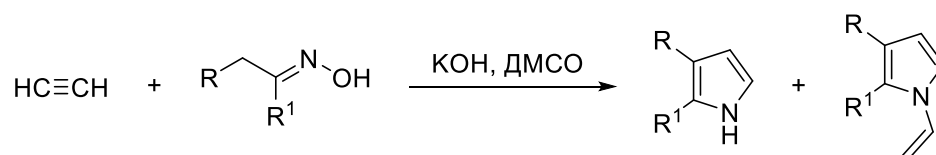


Схема 1.15. Получение пирролов из ацетилена и кетоксимов

1.1.2.2. *N*-нуклеофилы. Исторически реакцию нуклеофильного присоединения к *N*-нуклеофилам связывают с работами Реппе В.Ю., в которых были

получены *N*-винильные производные индола и карбазола [19]. Методология винилирования *N*-нуклеофилов была похожа на получение простых виниловых эфиров: в закрытом сосуде под давлением в присутствии щелочи в растворителе (циклоалканы или этиленгликоль) нагревали соответствующий гетероцикл и ацетилен. Позже эту методологию улучшили, используя суперкритические среды. В настоящее время разработаны процессы получения важных *N*-винильных мономеров – карбазола и индола при атмосферном давлении (схема 1.16) [11, 20]. Полимеры на основе этих мономеров широко используются для создания оптоволоконных материалов.

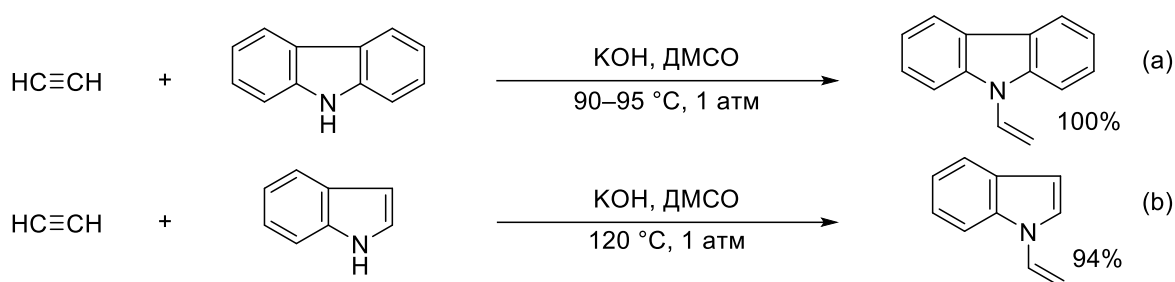


Схема 1.16. Современные способы получения *N*-винильных производных карбазола (a) и индола (b)

Ценным промышленным мономером также является *N*-винилпирролидон, полимер которого широко используется в медицине. В 1943 году была разработана методика винилирования лактамов, в том числе пирролидона, которую используют и в настоящее время (схема 1.17) [14, 21]. В данном методе основание образовывалось *in situ* из металлического калия или для *N*-фенилацетамида использовали этилат калия.

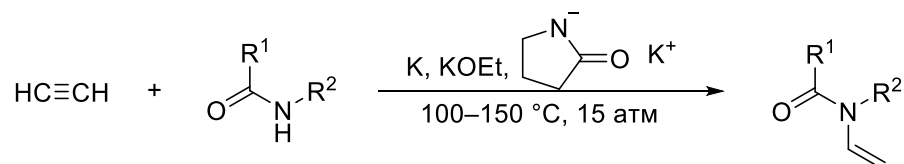


Схема 1.17. Взаимодействие ацетилена с лактамами

Для получения *N*-виниловых производных гетероциклических соединений был использован также органокатализ фосфинами (схема 1.18) [22]. Ключевым преимуществом данного метода является отсутствие высокого

давления в системе и применимость реакции к широкому кругу гетероциклических соединений.

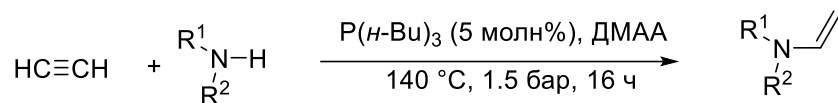


Схема 1.18. Получение *N*-винильных производных с помощью катализа фосфинами

В качестве основания для винилирования диариламинов может быть использован гидрид натрия (схема 1.19) [23]. Реакцию проводят при атмосферном давлении, однако на первой стадии реакции выделяется водород, что может представлять опасность при проведении реакции.

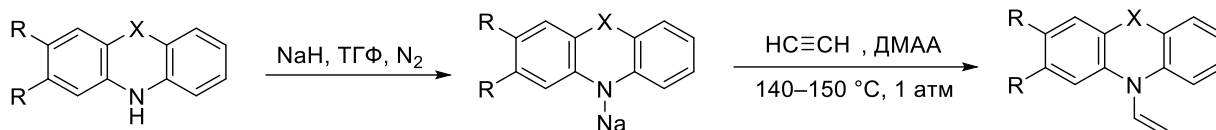


Схема 1.19. Взаимодействие ацетилена с диариламинами

Для проведения винилирования урацила был использован малоосновный ацетат кадмия (схема 1.20) [24]. Продуктами реакции являются моно- и ди-*N*-винильные производные, при этом выход смеси достигает 43%.

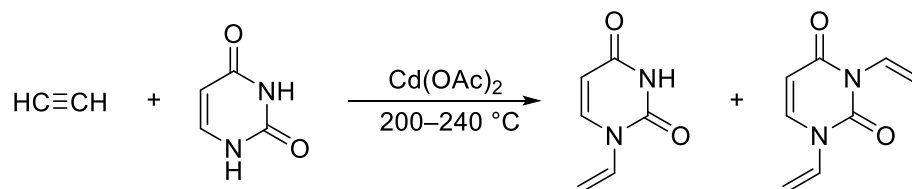


Схема 1.20. Винилирование урацила

1.1.2.3. *S*-нуклеофилы. В качестве *S*-нуклеофилов в основном используют соответствующие тиолы, и при этом образуются *S*-винильные производные [14]. Механизм аналогичен представленному на схеме 1.1, где Nu = SR. Поскольку сера является более сильным нуклеофилом, чем кислород и азот, условия реакции с ацетиленом обычно более мягкие, чем для *O*- и *N*-нуклеофилов. Однако стоит учитывать, что при температурах свыше 100 °C, образующиеся *S*-винильные производные склонны к осмолению, поэтому

реакцию проводят при более низких температурах. Из-за высокой реакционной способности *S*-нуклеофилов, возможно дальнейшее присоединение тиола к образовавшемуся *S*-винильному производному (схема 1.21). Для снижения количества продукта двойного присоединения, используют избыток ацетилену, а также растворители, в которых хорошо растворим ацетилен (например, ДМСО и ДМФА) [25].

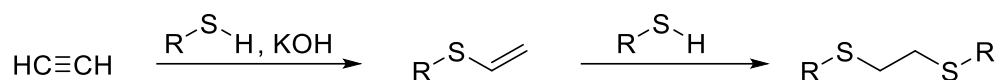


Схема 1.21. Присоединение тиолов к ацетилену

Также предполагалось, что продукт двойного присоединения тиола к ацетилену образуется по радикальному пути из-за присутствия воздуха в системе. Это подтверждалось экспериментом, в котором виниловый тиоэфир смешивали на воздухе с тиолом, и реакция протекала с образованием продукта их присоединения против правила Марковникова [26]. Поэтому для снижения количества продукта двойного присоединения необходимо проводить реакцию в отсутствие воздуха в системе.

Для синтеза виниловых тиоэфиров в работах Шостаковского были использованы следующие условия процесса: температура 70–90 °С, растворитель – диоксан, давление – 30 атм, KOH в качестве основания [25]. В данных условиях выходы продуктов винилирования составляли 60–76%. Позже винилирование тиолов стали проводить в водно-щелочной среде, используя большой избыток щелочи (схема 1.22) [27].

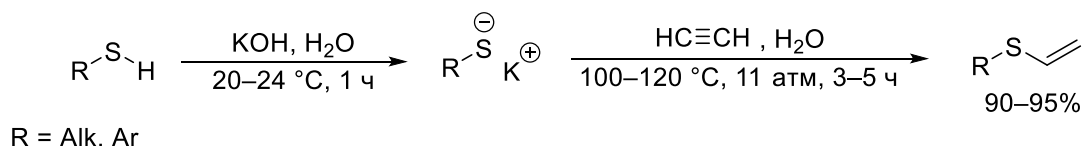


Схема 1.22. Присоединение тиолятов металлов к ацетилену

Примечательно, что для генерации тиолят аниона может быть использована реакция между алкил- или арилгалогенидами и тиомочевинной [28]. В этом случае механизм реакции (схема 1.23) включает *in situ* образование

изотиоурониевой соли. В щелочной среде данная соль расщепляется на соответствующий тиолят анион и цианамид. Далее происходит взаимодействие с ацетиленом по механизму нуклеофильного присоединения. С использованием данной методологии был синтезирован широкий ряд виниловых тиоэфиров.

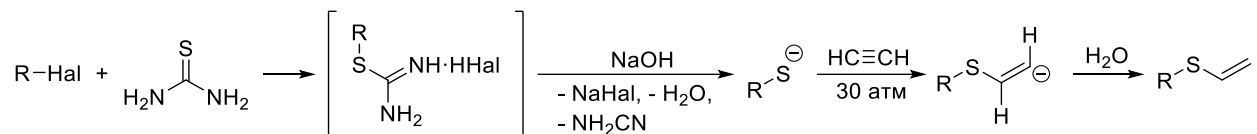


Схема 1.23. Использование тиомочевин и галогенидов для генерации тиолят аниона и взаимодействия с ацетиленом

В качестве *S*-нуклеофилов в реакциях нуклеофильного присоединения к ацетилену также могут выступать элементарная сера, сероводород и сульфиды калия и натрия [14, 29, 30]. Во всех случаях реакция приводит к дивинилсульфиду (схема 1.24) и проходит через образование соответствующего серосодержащего аниона, после чего к аниону последовательно присоединяются две молекулы ацетилена.

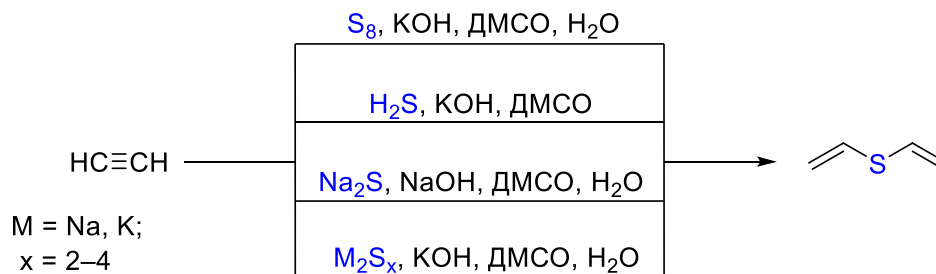


Схема 1.24. Получение дивинилсульфида из ацетилена

1.1.2.4. *S*-нуклеофилы. Относительно более новыми (по сравнению с присоединением *O*-, *S*-, *N*-нуклеофилов) являются реакции присоединения к ацетилену анионов с локализацией заряда на атоме углерода [7]. В качестве *S*-нуклеофилов могут применяться кетоны, имеющие в α -положении к карбонильной группе атомы водорода [31]. Взаимодействие таких соединений с замещенными ацетиленами в суперосновной среде приводит к образованию β, γ -ненасыщенных кетонов при повышенной температуре (схема 1.25) [32, 33].

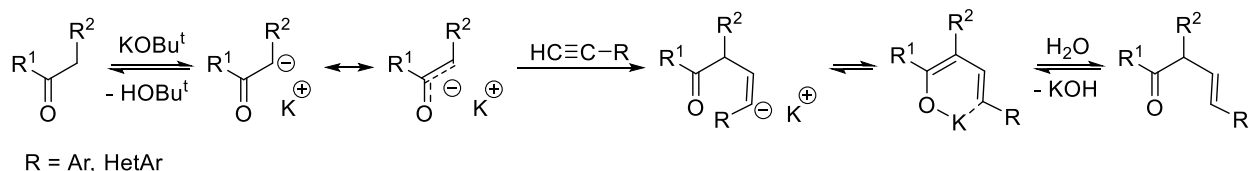


Схема 1.25. Взаимодействие замещенных ацетиленов с кетонами при повышенной температуре

Можно заметить, что данная реакция протекает в тех же условиях, что и реакция Фаворского (образование ацетиленовых спиртов). Однако в отличие от реакции Фаворского нуклеофильное присоединение к ацетилену необратимо, поэтому при повышении температуры продукт реакции Фаворского распадается до исходных соединений (ретро-реакция Фаворского), которые вступают в реакцию *C*-винилирования (схема 1.26) [32].

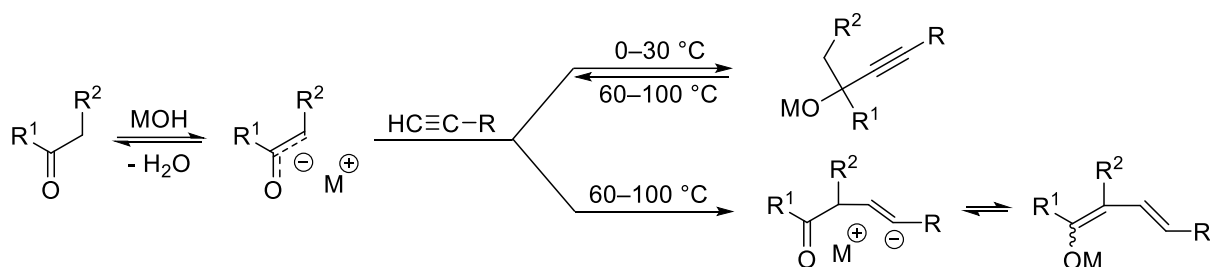


Схема 1.26. Направление реакции ацетиленов с кетонами в зависимости от температуры

При проведении данной реакции с ацетиленом наблюдается образование продуктов более сложной структуры. В первом варианте продукт состоял из двух молекул кетона и двух молекул ацетилена (схема 1.27) [34]. Реакцию проводили в суперосновной среде при температуре 60–80 °С и давлении ацетилена 12 атм. Выходы продуктов достигали 84%.

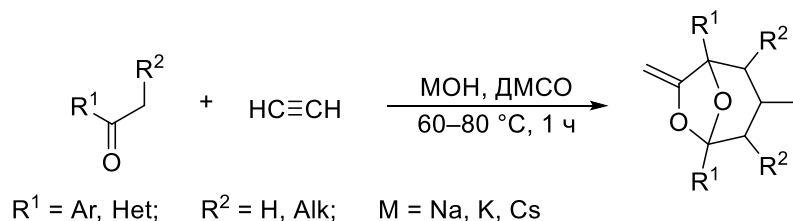


Схема 1.27. Взаимодействие ацетилена с кетонами в суперосновной среде

Механизм реакции авторы работы [34] представляют схемой 1.28. На первой стадии данного процесса к ацетилену присоединяется карбанион, образующийся из исходного кетона под действием суперосновной среды.

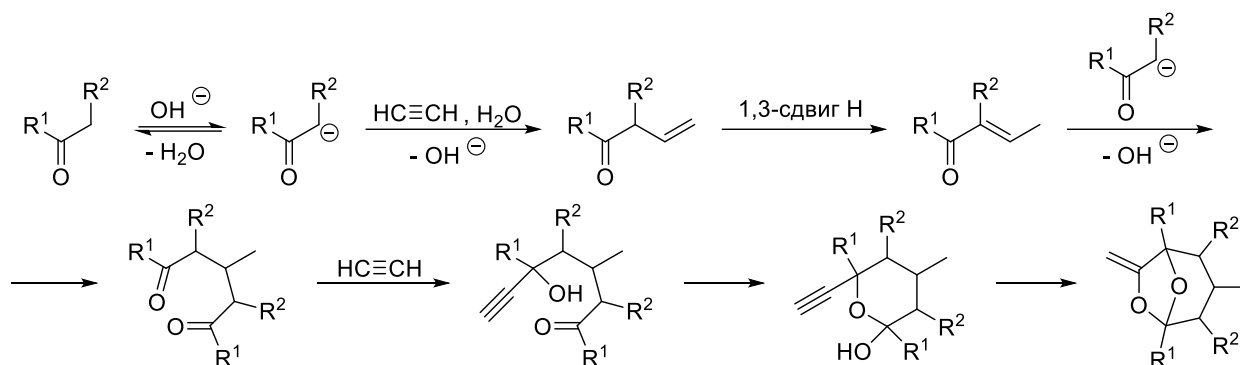


Схема 1.28. Механизм реакции

С метиларилкетонами в реакции с ацетиленом образуется продукт другой структуры (схема 1.29), также состоящий из двух молекул кетона и двух молекул ацетилена. Реакция начинается с нуклеофильного присоединения карбаниона, образующегося из кетона, к ацетилену. Реакцию проводят в суперосновной среде КОН-ДМСО при температуре 70 °С с большим избытком ацетилена (12–14 атм). Выходы продуктов составляли 51–63% [35].

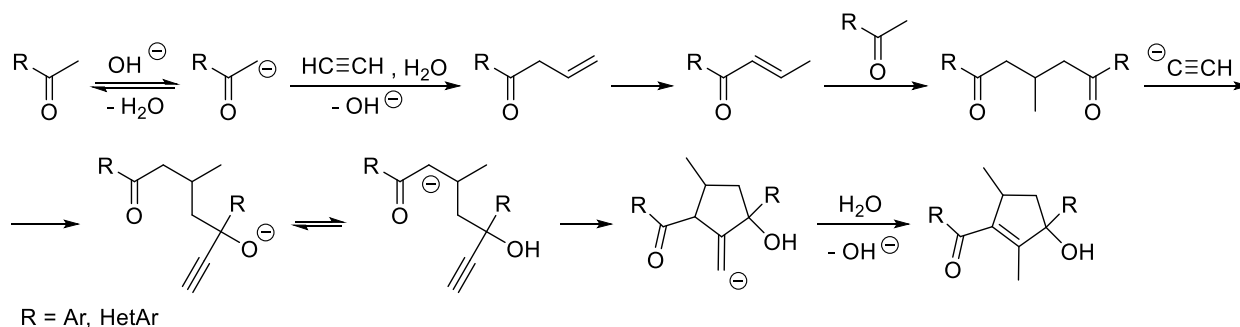


Схема 1.29. Получение циклопентенолов из кетонов и ацетилена

Также при взаимодействии кетонов с ацетиленом возможно образование замещенных фуранов (схема 1.30) [36]. Реакцию проводят в среде КОН-ДМСО при температуре 90 °С и давлении 10 атм в течение 15 минут. Выходы продуктов достигали 86%. Механизм реакции сходен с предыдущими, однако после 1,3-гидридного сдвига присоединяется ацетиленид анион.

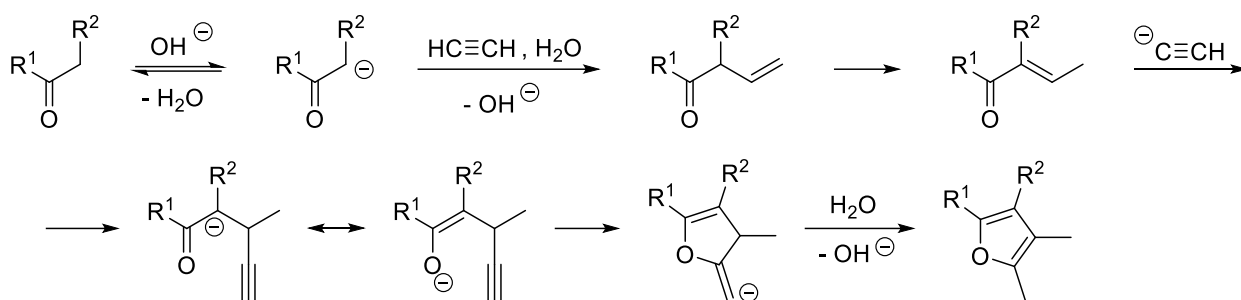


Схема 1.30. Получение фуранов из ацетилена и кетонов

Примером, в котором вместо кетона использован другой *C*-нуклеофил, может являться синтез пиридина из ацетилена и ацетонитрила в суперосновных условиях [37]. Согласно механизму, представленному авторами статьи, одна из стадий - нуклеофильное присоединение *C*-нуклеофила к ацетилену (схема 1.31).

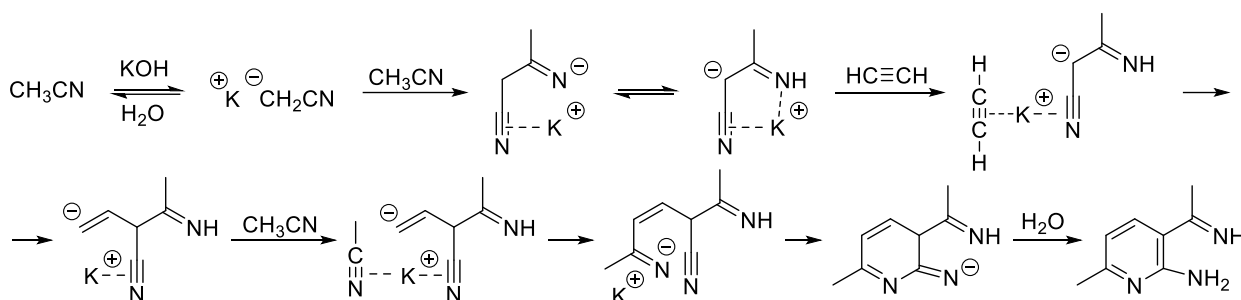


Схема 1.31. Взаимодействие ацетонитрила с ацетиленом

1.1.2.5. Другие нуклеофилы. Помимо основных *O*-, *S*-, *N*- и *C*-нуклеофилов, которым посвящено много работ по изучению реакций с ацетиленом, встречаются редкие примеры реакций присоединения с другими нуклеофилами. Примерами таких реакций может являться взаимодействие в суперосновных условиях ацетилена с элементарными селеном и теллуrom (схема 1.32) [38]. Данные реакции протекают похожим образом как с элементарной серой и приводят к образованию соответствующего дивинильного производного. Выход продукта с селеном составляет 60%, а с теллуrom - 100%. В данных реакциях роль супероснования не ограничивается катализом, оно также выступает в качестве реагента и участвует в окислительно-восстановительном диспропорционировании селена и теллура.

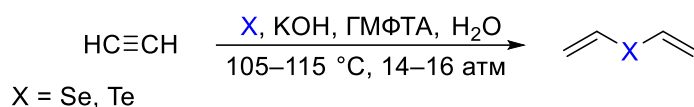


Схема 1.32. Взаимодействие ацетиленов с элементарными селеном и теллуrom в суперосновных условиях

В роли нуклеофила также может выступать элементарный фосфор (красный и белый), поскольку связь P-P легко расщепляется под действием суперосновных условий с образованием фосфид и фосфинит-анионов, которые далее могут присоединяться к электрофилам (схема 1.33, а) [9]. Данная реакция хорошо известна для замещенных ацетиленов и протекает с образованием соответствующих тривинильных производных. Однако с ацетиленом данный продукт образуется лишь в следовых количествах (10%) (схема 1.33, б) [39].

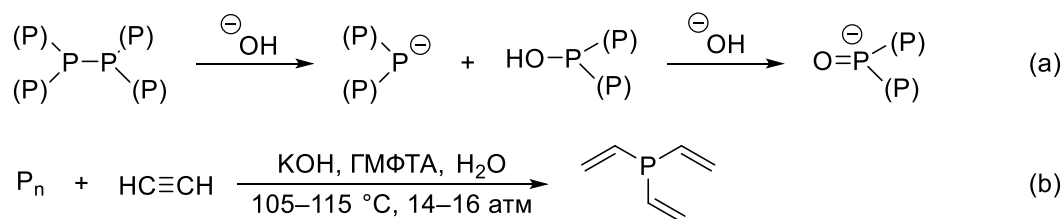


Схема 1.33. Реакция фосфора с ацетиленом в суперосновной среде

Известны также реакции с фосфиноксидами и фосфинами в качестве P-нуклеофилов для присоединения к ацетилену. Примечательно, что продуктом данной реакции является не винильное производное, а продукт двойного присоединения соответствующего нуклеофила к ацетилену (схема 1.34). Впервые данную реакцию провели в 1980-х годах в условиях межфазного катализа, пропуская ацетилен через реакционную смесь [40]. Позже реакцию присоединения фосфиноксидов к ацетилену повторяли в различных условиях: суперосновных (KOH-DMCO) [41] и с использованием *tert*-BuOLi в качестве основания в ТГФ [42], во всех случаях образовывался тот же продукт двойного присоединения нуклеофила с высоким выходом.

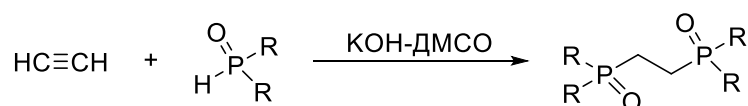


Схема 1.34. Взаимодействие ацетиленов с фосфиноксидами

Таким образом, при рассмотрении нуклеофилов, используемых в реакциях присоединения к ацетилену, можно заметить, что наиболее изученными являются реакции *O*-, *S*-, *N*-винилирования, в ходе которых образуются соответствующие винильные производные. В последнее время большое внимание привлекают реакции с *C*-нуклеофилами, представляющие интерес с точки зрения самоорганизации простых молекул в сложные структуры. Примечательно, что реакции с другими нуклеофилами – элементными серой, селеном, теллуrom и фосфором – приводят к продуктам присоединения нескольких молекул ацетилена. В тоже время реакции с фосфиноксидами заканчиваются образованием продукта двойного присоединения нуклеофила к ацетилену.

1.2. Карбид кальция в качестве *in situ* источника ацетилена

Несмотря на активное развитие химии ацетилена, использование газообразного ацетилена сопровождается значительными недостатками, существенно ограничивающими области его применения (рисунок 1.2) [43].



Рисунок 1.2. Недостатки использования газообразного ацетилена

Среди главных недостатков можно выделить взрывоопасность, горючесть, сложности с хранением и транспортировкой, использование специального дорогого оборудования для работы под давлением, и, как следствие, особая техника безопасности. Из-за этих недостатков многие технологии, основанные на ацетилене, были позже заменены процессами, использующими более безопасные и доступные ресурсы. Большим недостатком ацетилена с точки зрения современной химии, направленной в сторону «устойчивого

развития», является невозобновляемость основного сырья для получения ацетилена (нефти). В связи с недостатками газообразного ацетилена в последнее время возрос интерес к карбиду кальция как *in situ* источнику ацетилену.

Карбид кальция называют «твердым ацетиленом», и в отличие от ацетилена из баллона он невзрывоопасен, негорюч, работу с ним можно осуществлять в лабораторной посуде для работы под небольшим давлением [44]. Хранение, перевозка и работа с карбидом кальция не вызывает сложностей. Поскольку карбид кальция твердый, его легко дозировать и можно использовать эквимолярное количество ацетилена, генерируемого *in situ* (то есть непосредственно в реакционной массе), не создавая высокого давления. Благодаря тому, что карбид кальция может быть получен из практически любого источника углерода [45], в том числе из отходов и биомассы, его можно считать возобновляемым сырьем [46]. Таким образом, карбид кальция это удобный, безопасный и экологичный источник ацетилена, соответствующий современным требованиям «устойчивого развития».

Стоит отметить, что применение карбида кальция *in situ* вносит свои особенности в проведение реакций винилирования, которых нет при использовании ацетилена из баллона. Во-первых, выделение ацетилена в ходе гидролиза карбида кальция в ДМСО или ДМФА (растворителях, которые хорошо растворяют как воду, так и образующийся ацетилен) происходит медленно. Это позволяет ацетилену вступать в реакцию и расходоваться по мере образования, не создавая тем самым больших давлений в системе [43]. Во-вторых, в ходе гидролиза карбида кальция образуется гидроксид кальция, который тоже является основанием и может вносить свой вклад в протекание реакции. В-третьих, было показано, что добавка фторида калия может влиять на выход образующегося винилового эфира, что может быть связано, как с непосредственным участием фторид аниона в механизме винилирования, так и с травлением и обновлением поверхности гидроксида кальция, покрывающей в ходе реакции еще непрореагировавший карбид кальция [47]. Все эти особенности позволяют сделать вывод, что реакции с использованием карбида кальция с

генерацией ацетилена *in situ* отличаются от тех, в которых используется ацетилен из баллона, поэтому требуют отдельных оптимизаций условий и изучения механизмов и продуктов реакций.

Помимо упомянутых особенностей, реакции с карбидом кальция обладают большей гибкостью с точки зрения модификации образующихся продуктов. Так, использование D_2O , вместо H_2O при гидролизе карбида кальция позволяет генерировать ацетилен- d_2 , который может вступать в дальнейшие превращения, сохраняя метку дейтерия. Кроме того, использование ^{13}C -карбида кальция позволяет вводить метку ^{13}C , через генерацию $^{13}C_2$ -ацетилена. А использование совместного подхода (D_2O и ^{13}C -карбида кальция) открывает доступ к получению $^{13}C_2$ -ацетилена- d_2 и соответствующим соединениям, содержащим сразу обе метки. Каждый из этих подходов активно исследовался нашей научной группой в недавнее время [48-53]. Другой способ гибкой модификации с использованием карбида кальция заключается в возможности дозирования нужного количества ацетилена в ходе реакции. Используя данную особенность, можно вводить требуемое количество винильных групп в молекулу с несколькими реакционными центрами [47].

Таким образом, использование карбида кальция в качестве *in situ* источника ацетилена открывает большие возможности, как с точки зрения безопасности и экологии, так и с точки зрения модификации продуктов.

1.2.1. Реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемого *in situ* из карбида кальция

В нашей лаборатории активно исследуются реакции с карбидом кальция. Для реакции нуклеофильного присоединения в суперосновных условиях, были разработаны методики винилирования тиолов [54, 55], аминов [56] и спиртов [47], в том числе углеводов [57] и природных спиртов [58, 59], а также дисульфидов и диселенидов [60], с использованием *in situ* генерации ацетилена из карбида кальция. Общий подход к винилированию соответствующих *O*-, *S*-, *N*-нуклеофилов показан на схеме 1.35. Во всех случаях выходы соответствующих винильных производных довольно высокие (до 99%).

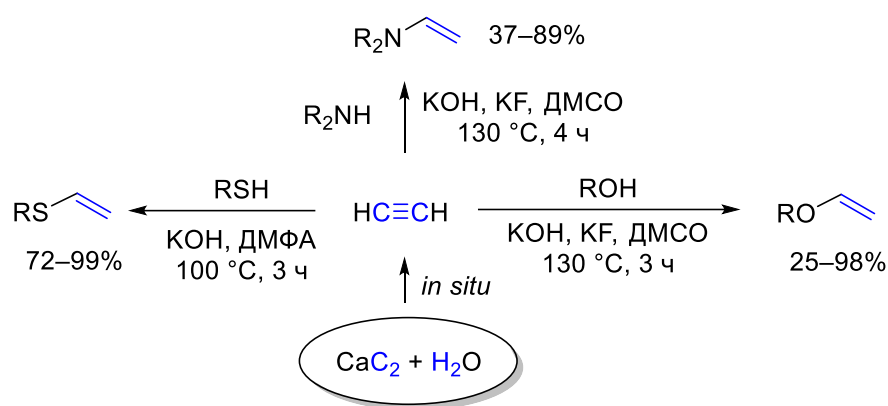


Схема 1.35. Методы получения винильных производных из *O*-, *S*-, *N*-нуклеофилов и карбида кальция, разработанные нашей научной группой

Другие научные группы также активно развивают области использования карбида кальция [61, 62]. Для реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, были разработаны методики винилирования спиртов [63], в том числе ароматических [64] и многоатомных [65]. В данных реакциях в качестве основания зачастую используют Cs_2CO_3 . Также с использованием карбида кальция разработана методика винилирования метанола в воде [66]. Интересной реакцией является винилирование эпоксидов и ариловых эфиров, сопровождаемое разрывом связи С-С [67]. В реакциях карбида кальция с *N*-нуклеофилами разработаны методики винилирования первичных ароматических амидов [68] и сульфонамидов [69].

Карбид кальция также был использован для получения, меченных дейтерием [50], углеродом-13 [51] или дважды меченых (дейтерием и углеродом-13) [53] винильных производных (схема 1.36). Для введения метки дейтерия реакцию проводят в $\text{DMSO}-d_6$, а для гидролиза карбида кальция применяют D_2O , вместо H_2O . При этом степень включения дейтерия (DI) обычно составляет 95–99%. Поскольку реакция проводится в основной среде подвижные протоны, а том числе в исходных нуклеофилах (при связи О-Н, S-Н и N-Н), также замещаются на дейтерий. Для введения метки ^{13}C отдельно проводят синтез карбида кальция из углерода-13 и кальция при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, а затем с полученным карбидом кальция- $^{13}\text{C}_2$ проводят дальнейшие реакции.

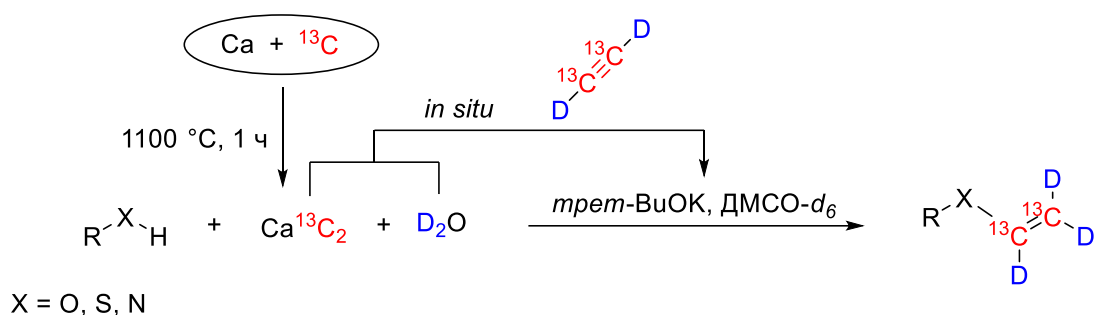


Схема 1.36. Введение меток дейтерия или углерода-13 с помощью карбида кальция (на примере введения обеих меток одновременно)

Таким образом, использование карбида кальция в качестве *in situ* источника ацетилена в реакциях нуклеофильного присоединения позволяет безопасно получать соответствующие *O*-, *S*-, *N*-винильные производные с контролируемым количеством винильных групп, а также при необходимости вводить метки дейтерия и углерода-13.

1.2.2. Области применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция

В настоящее время большинство реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену из карбида кальция используют для получения мономеров для дальнейшего синтеза полимеров как линейной, так и сетчатой структуры [70]. Для виниловых эфиров обычно используют катионную полимеризацию, для *S*-винильных производных – радикальную полимеризацию, а для *N*-винильных производных реализуются оба механизма полимеризации. Нашей научной группой были разработаны методики полимеризации полученных *O*-, *S*-, *N*-винильных производных [56, 57] (схема 1.37), в том числе меченных углеродом-13 [51] и дейтерием [50].

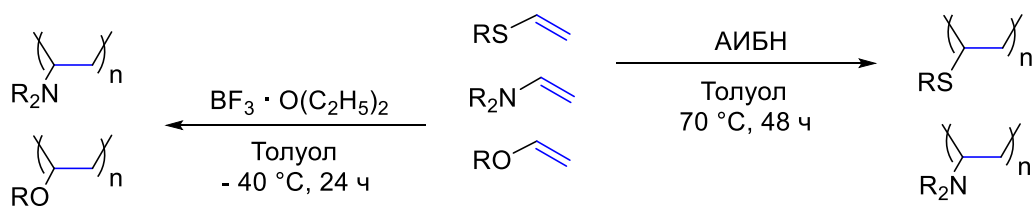


Схема 1.37. Основные способы полимеризации *O*-, *S*-, *N*-винильных производных (слева – катионная полимеризация, справа – радикальная)

Помимо синтеза полимеров, реакции винилирования с карбидом кальция могут применяться для введения защитной группы, устойчивой в основных условиях и легко удаляемой при кислотном гидролизе [71] (схема 1.38).

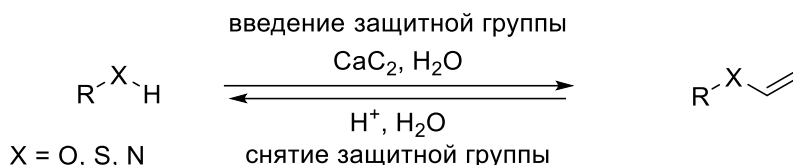


Схема 1.38. Использование реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену через карбид кальция для введения защитной группы

Таким образом, применение реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемого *in situ* из карбида кальция, в настоящее время ограничено получением полимеров и использованием для введения защитной (винильной) группы.

1.3. Вывод из литературного обзора

Анализ литературы показал, что химия ацетилена, открытая и широко исследованная еще в прошлом веке, сейчас вновь переживает свой ренессанс (рисунок 1.3). Использование суперосновных сред позволило проводить многие реакции с ацетиленом в гораздо более мягких условиях. А применение карбида кальция в качестве *in situ* источника ацетилена открыло большие возможности как с точки зрения безопасности, так и с точки зрения развития химической технологии в парадигме «устойчивого развития». Из-за особенностей образования ацетилена, генерируемого *in situ* из карбида кальция, данные реакции могут существенно отличаться от реакций, проводимых с газообразным ацетиленом. Поэтому данная область требует отдельного изучения, как с позиции оптимизации условий реакций и применения уже имеющихся методов синтеза, так и с позиции исследования механизмов реакций.



Рисунок 1.3. Цикличность развития реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену

Реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену в суперосновной среде являются широко изученным способом получения различных винильных производных. Многие из этих реакций в настоящее время успешно перенесены на карбид кальция. Однако к текущему моменту области применения таких реакций ограничены получением мономеров для дальнейшей полимеризации. Поэтому целью данной работы было расширение областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену из карбида кальция.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Выбор объектов исследования

Для расширения областей применения реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемого *in situ* из карбида кальция, были выбраны 3 основных направления: применение реакции с фосфиноксидами для синтеза фосфорных лигандов (1); применение реакций со спиртами для циклического получения ацетальдегида (2) и полимерных материалов из возобновляемого сырья (3). Данный раздел диссертации разделен на подглавы в соответствии с каждой областью использования реакции (2.2–2.4).

Карбид кальция был выбран в качестве источника ацетилена поскольку является дешевым, доступным и безопасным реагентом. Кроме того, в отличие от взрывоопасного газообразного ацетилена, карбид кальция легко дозировать, и нет необходимости в использовании специфичного лабораторного оборудования (автоклавов), поскольку большинство лабораторных методик можно проводить в лабораторной посуде для работы с небольшим давлением. Варьируя условия гидролиза карбида кальция, можно вводить метки дейтерия или углерода-13 в молекулу продукта, что может быть полезным при получении веществ, используемых для изучения механизмов реакций или в синтезе лекарств. Кроме того, карбид кальция может быть получен из многих источников углерода, в том числе отходов, что делает его возобновляемым. Поскольку тема возобновляемости является одной из ключевых в некоторых разделах данной работы, выбор в пользу карбида кальция вместо ацетилена имел важное значение.

В подглаве 2.2. рассматривается присоединение фосфиноксидов к ацетилену из карбида кальция как способ создания 1,2-бис(фосфин)этановых лигандов и комплексов на их основе. Данная реакция не была изучена для карбида кальция, поэтому она была выбрана для текущего исследования. В отличие от остальных реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену, реакция с фосфиноксидами протекает с образованием не винильного

производного, а продукта двойного присоединения нуклеофила. Эта особенность потенциально может быть использована для получения широко востребованных фосфорных лигандов. Фосфиноксиды являются более безопасным сырьем для получения фосфиновых лигандов, чем сами фосфины, поэтому в реакции были использованы именно фосфиноксиды. В данной работе для присоединения к ацетилену были использованы доступные ароматические и алифатические фосфиноксиды, синтезированные с помощью реактивов Гриньяра, полученных из соответствующих бромидов, и диэтилфосфита или окислением соответствующих фосфинов.

В подглаве 2.3. показано применение реакции нуклеофильного присоединения спирта к ацетилену, генерируемого из карбида кальция, в отсутствие растворителя для создания циклического метода синтеза ацетальдегида. Ацетальдегид был выбран в качестве объекта исследования, так как он является крупнотоннажным реагентом органического синтеза, используемым для получения гетероциклических соединений, а также других крупнотоннажных веществ и материалов. В качестве спиртов для реакции винилирования были выбраны дешевые и доступные спирты различного строения, в том числе двух- и трехатомные.

В заключительной подглаве 2.4. реакция нуклеофильного присоединения природных спиртов к ацетилену, генерируемого из карбида кальция, используется для создания циклического способа получения и переработки полимеров из возобновляемого сырья. В качестве природных спиртов были выбраны доступные терпеновые спирты, спирты, используемые в парфюмерной промышленности, а также так называемое соединение-платформа 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ).

2.2. Получение фосфиновых лигандов типа 1,2-бис(фосфин)этанов из фосфиноксидов и карбида кальция

Как показано в литературном обзоре, большинство реакций нуклеофильного присоединения к ацетилену протекают в суперосновной среде с образованием соответствующих виниловых соединений (*O*-, *S*- или *N*-). Данные реакции хорошо изучены как для газообразного ацетилена из баллона (проводимые в автоклаве), так и для карбида кальция (*in situ* генерация ацетилена). Другими важными нуклеофилами являются фосфиноксиды. Взаимодействие газообразного ацетилена с фосфиноксидами изучалось ранее другими научными группами [41, 42, 72, 73]. Примечательно, что во всех случаях вместо образования соответствующего винильного производного образуется продукт двойного присоединения фосфиноксида к ацетилену. В работе [73] предположили, что двойное присоединение в сверхосновных условиях может быть обусловлено электроноакцепторным действием фосфиноксидной группы, облегчающим присоединение нуклеофила. В то же время в работе [42] было предположено, что возможен радикальный механизм данной реакции. Однако проведение реакции в присутствии радикальной ловушки (TEMPO) показало, что реакция проходит также с высоким выходом продукта двойного присоединения. В связи с этим авторы работы пришли к выводу, что радикальный путь не является основным и предложили механизм, основанный на нуклеофильном присоединении (схема 2.1).

Поскольку методик проведения реакции ацетилена, генерируемого *in situ* из карбида кальция, с фосфиноксидами неизвестно, а потенциально данная реакция может являться ключом к синтезу соответствующих фосфиновых лигандов, одной из задач данного исследования стало изучение взаимодействия карбида кальция с фосфиноксидами и разработка методики получения фосфиновых лигандов.

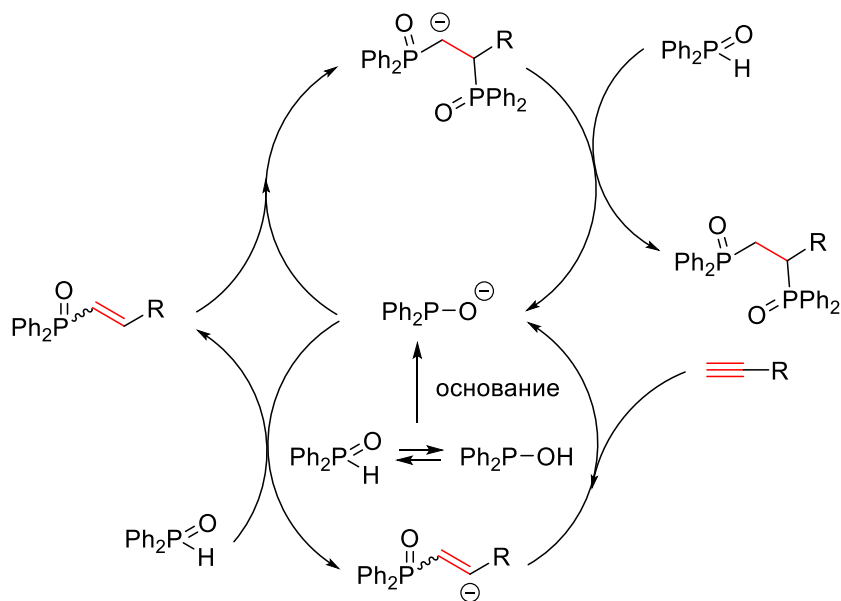


Схема 2.1. Механизм взаимодействия дифенилфосфиноксида с алкинами, предложенный в работе [42]

Для сравнения лиганды подобной структуры (типа 1,2-бис(фосфин)этаны) ранее получали следующими методами (схема 2.2). Первый подход заключается в электрохимическом синтезе из соответствующего 1,2-дигалогенэтана и (диоргано)фосфин хлорида [74] или синтезе из тех же реагентов и лития [75]. Недавно был предложен способ 2, заключающийся во взаимодействии реактива Гриньяра с соответствующими дихлоридами фосфинов [76]. Фосфиновые лиганды также можно получить реакцией присоединения фосфина к соответствующему *P*-винильному производному (подход 3) [77]. Наиболее используемым является подход 4, основанный на алкилировании фосфина с помощью 1,2-дигалогенэтана в присутствии щелочного металла (часто натрия или лития) [78, 79], в последнее время вместо металла стали использовать CsOH и проводить реакцию с R₂PH [80, 81]. Также, как было показано в литературном обзоре, известна реакция получения фосфиновых лигандов через взаимодействие фосфинов с ацетиленом (подход 5). В подходах 3, 4 и 5 вместо фосфинов используют также соответствующие фосфиноксиды (стрелки, обозначенные пунктиром на схеме) [42]. Требуемый фосфиноксид также может быть получен взаимодействием этиленгликоля с фосфинхлоридом через перегруппировку Михаэля-Арбузова образующегося

промежуточного продукта (подход 6) [82]. Восстановление полученного фосфиноксида также открывает доступ к 1,2-бис(фосфин)этанам (подход 7). Стоит отметить, что большинство данных реакций не являются реакциями присоединения, то есть не являются атом-экономными, что приводит к образованию большого числа отходов.

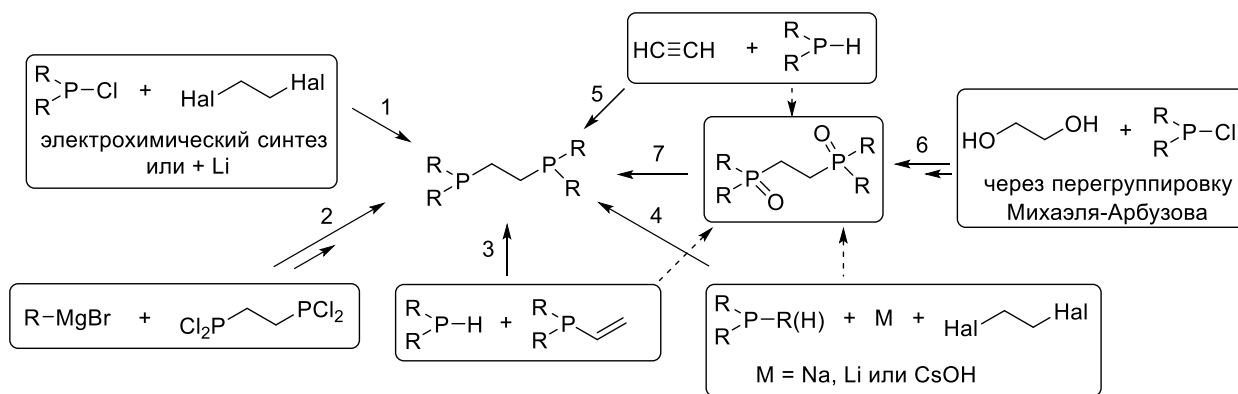


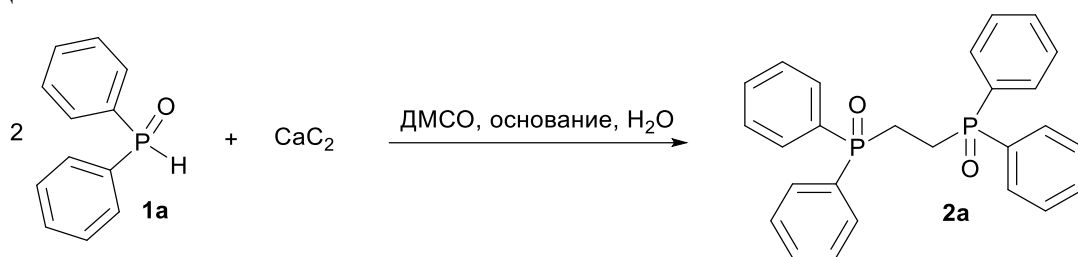
Схема 2.2. Известные подходы к получению 1,2-бис(фосфин)этанам

Получение 1,2-бис(фосфин)этанов, меченых дейтерием, ограничено всего одним известным способом получения (подход 4, схема 2) [78]. В данном способе трифенилфосфин взаимодействует с натрием и 1,2-дибромэтаном- d_4 .

Таким образом, в ходе данной главы была поставлена задача разработать универсальный метод получения фосфиновых лигандов типа DPPE, как меченых, так и немеченных дейтерием из карбида кальция и фосфиноксидов.

2.2.1. Присоединение фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция

Для оптимизации реакции нуклеофильного присоединения к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция, был выбран доступный дифенилфосфиноксид (Таблица 2.1). В качестве отправной точки были взяты суперосновные условия, используемые нашей научной группой ранее для проведения реакций винилирования спиртов с помощью карбида кальция [47].

Таблица 2.1. Оптимизация взаимодействия фосфиноксида с карбидом кальция^a

№	Растворитель	Основание	T, °C	Время, ч	Конверсия, ^b молн%
1	ДМСО	КОН, ^c KF ^d	100	1	21
2	ДМСО	-	25	1	0
3	ДМСО	-	50	1	2
4	ДМСО	-	80	1	14
5	ДМСО	-	130	1	96
6	Толуол	-	100	1	11
7	Хлороформ	-	100	1	3
8	Диоксан	-	100	1	6
9	ДМСО	-	130	2	99
10 ^e	ДМСО	-	130	2	81
11	ДМСО	КОН ^c	100	1	20
12	ДМСО	KF ^d	100	1	60
13	ДМСО	<i>трет</i> -BuOK ^d	100	1	20
14	ДМСО	KF ^d	25	1	27
15	ДМСО	KF ^d	25	16	100

^a Условия реакции: 64 мг (1 ммоль) карбида кальция, 50 мг (0.25 ммоль) дифенилфосфиноксида, основание, 0.5 мл растворителя и 36 мкл (2 ммоль) воды были помещены в пробирку для работы под давлением на 8 мл. Завинчивали крышку и реакционную смесь перемешивали при температуре и времени, указанном в таблице. ^b Указана конверсия фосфиноксида в продукт, определенная по соотношению соответствующих сигналов в ЯМР ³¹P спектрах. ^c 0.28 ммоль. ^d 0.3 ммоль. ^e 2 мл ДМСО.

Проведение реакции в стандартных суперосновных условиях привело к продукту **2a** (эксперимент 1), также как и в предшествующих работах других научных групп. Примечательно, что *P*- или *O*-винильного производного при проведении реакции не было обнаружено даже в следовых количествах. В попытке найти условия, при которых образуется соответствующие винильные соединения, были варьированы температурные условия проведения процесса в ДМСО (эксперименты 2–5) и использованы другие растворители (эксперименты 6–8) без добавления оснований. Винилового эфира обнаружено не было, однако оказалось, что продукт **2a** может образовываться и без

использования дополнительных оснований в любом из опробованных растворителей. По-видимому, гидроксид кальция, образующийся при гидролизе карбида кальция, выступает в качестве основания и его основности достаточно для того промотирования реакции с **1a**. Наилучшая конверсия **1a** в **2a** при проведении реакции в течение 1 часа была достигнута в ДМСО при 130 °С (96%, эксперимент 5). Увеличение продолжительности реакции до 2 часов, привело к увеличению конверсии до 99% (эксперимент 6). При увеличении количества растворителя в 4 раза, конверсия сильно упала (до 81%, эксперимент 7).

Эксперименты 11–13 по варьированию оснований показали, что наивысшая конверсия достигалась при использовании фторида калия (60%, эксперимент 12). Использование данного основания позволило запустить реакцию уже при комнатной температуре. Так за 1 час была достигнута конверсия 27% (эксперимент 14), а за 16 часов – полная конверсия (эксперимент 15).

Таким образом, было показано, что использование карбида кальция в качестве *in situ* источника ацетилена позволяет проводить реакцию с дифенилфосфиноксидом как без основания при 130 °С (2 часа), так и с KF при комнатной температуре (16 часов). В обоих случаях конверсия достигала 99%.

Для изучения данной реакции с другими фосфиноксидами был синтезирован ряд алифатических и ароматических фосфиноксидов (схема 2.3).

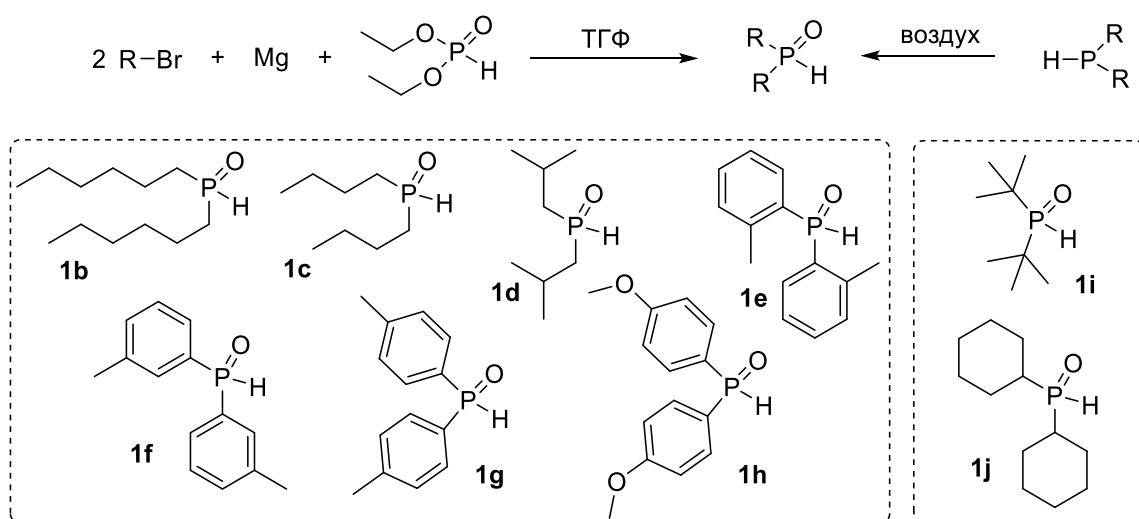


Схема 2.3. Получение фосфиноксидов **1b–1j**

Синтез проводился взаимодействием реактивов Гриньяра, полученных из соответствующих бромидов и магния, с диэтилфосфитом по методикам [83-85] (для фосфиноксидов **1b–1h**) или окислением соответствующих фосфинов на воздухе по методике [86] (для фосфиноксидов **1i–1j**).

При переносе оптимальных условий на другие фосфиноксиды, в частности алифатический фосфиноксид **1b** (схема 2.4), оказалось, что реакция без основания не протекала.

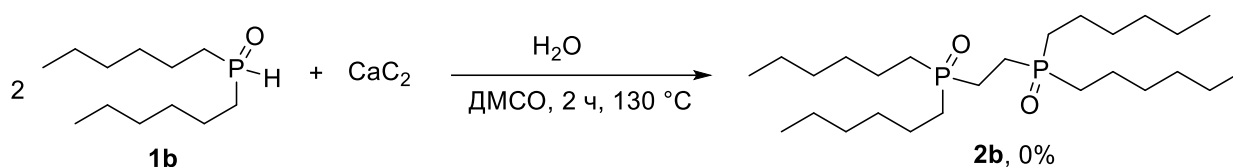
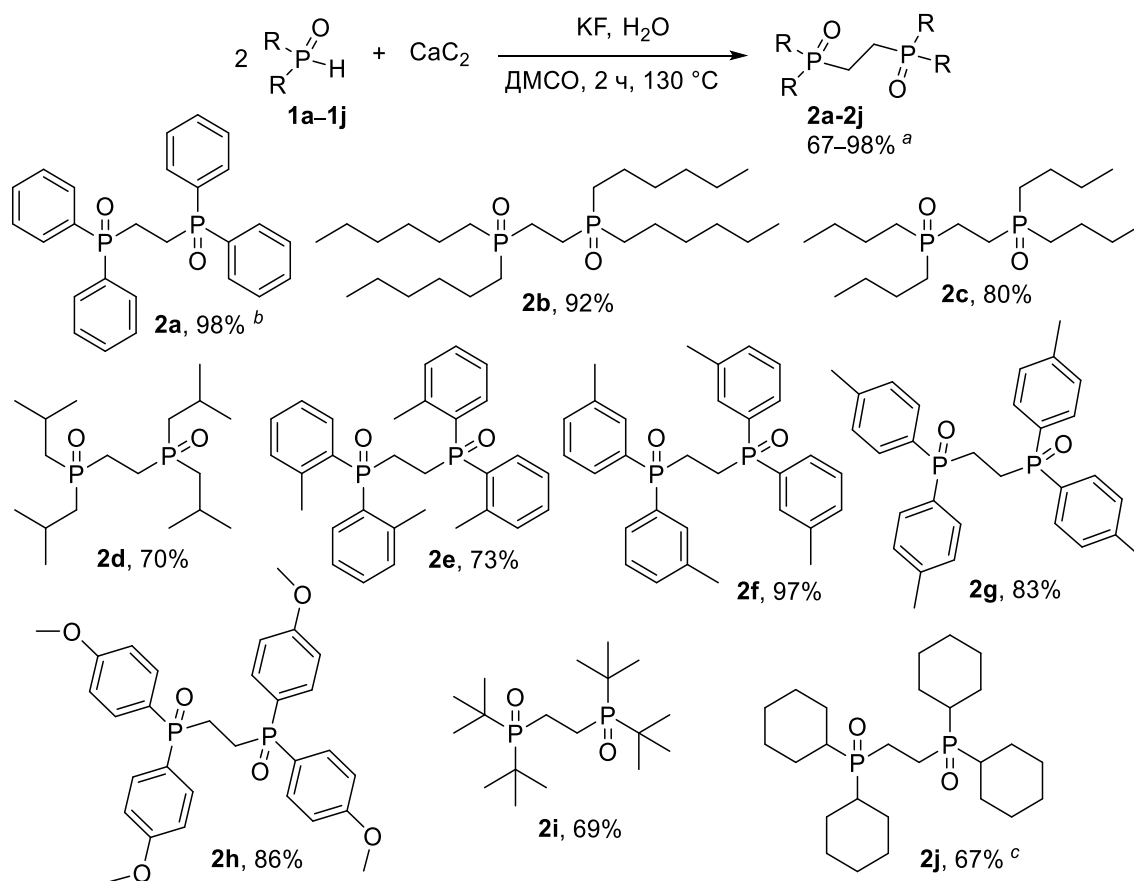


Схема 2.4. Взаимодействие карбида кальция и фосфиноксида **1b**

Варьирование оснований для данной реакции показало, что наилучшим, как и в случае фосфиноксида **1a**, оказался фторид калия (конверсия 98% при проведении реакции в течение 2 ч при 130 °С). Поэтому именно эти условия были применены при установлении границ применимости реакций (схема 2.5).

Как и в случае с фосфиноксидом **1a**, взаимодействие других фосфиноксидов (**1b–1j**) с карбидом кальция не приводило к образованию винильного соединения. Алифатические фосфиноксиды (**1b–1d**, **1i**) реагировали с высокими выходами 69–92%. Можно заметить, что с уменьшением длины углеродной цепи и по мере ее разветвления в исходном фосфиноксиде выходы продукта снижались. В случае с ароматическими субстратами наибольшие выходы наблюдались для незамещенного **1a** (98%) и замещенного в *мета*-положении ароматического кольца фосфиноксида **1f** (97%). При этом все ароматические субстраты реагировали с выходом более 73%. Реакция с фосфиноксидом **1j**, содержащим циклогексильные заместители, протекала труднее и выход 67% достигался за 12 часов.



^a Preparative yield; ^b Obtained under reaction conditions from table 2.1 (experiment 9);

^c Reaction was conducted for 12 hours.

Схема 2.5. Границы применимости реакции

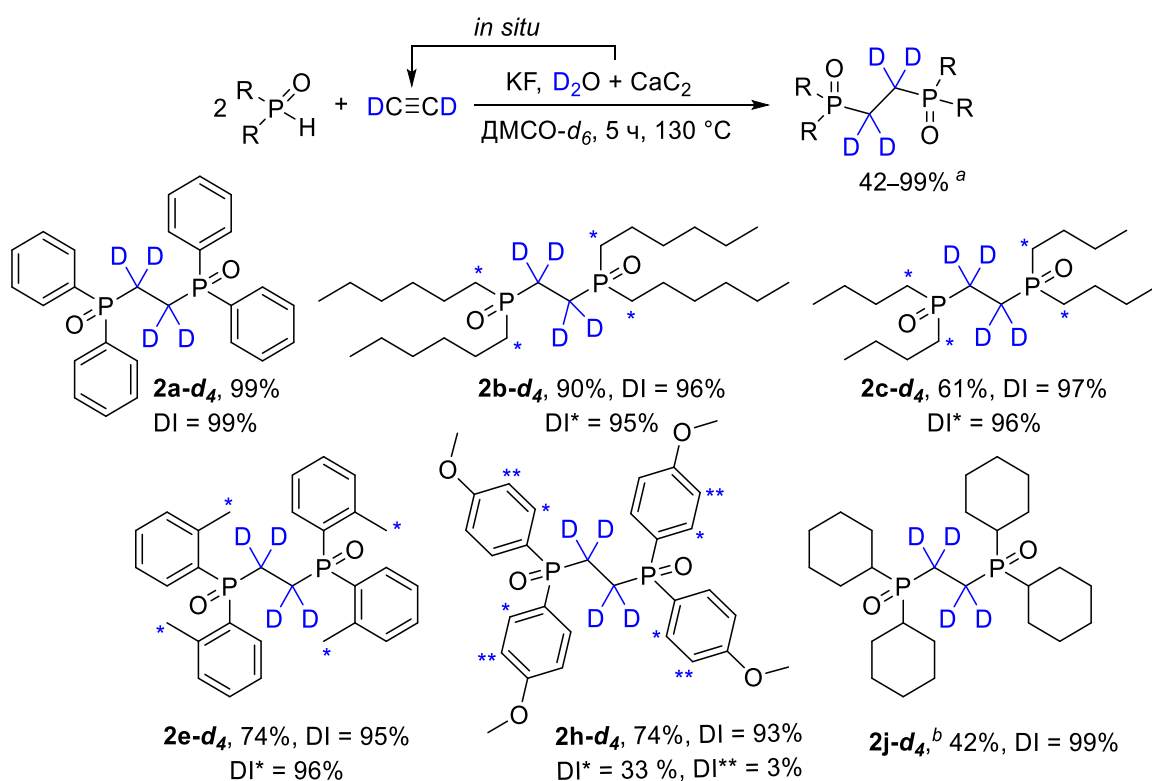
Таким образом, показано, что разработанная методика может быть использована для синтеза как алифатических, так и ароматических 1,2-бис(фосфиноксид)этанов. Соответствующие продукты были получены с умеренными и высокими препаративными выходами (67–98%). Установлено, что реакция дифенилфосфиноксида с карбидом кальция протекает даже в отсутствие дополнительного основания.

2.2.2. Получение меченных дейтерием 1,2-бис(фосфиноксид)этанов

Одно из преимуществ использования карбида кальция в качестве источника ацетилена (вместо применения газового баллона с ацетиленом), заключается в возможности введения метки дейтерия или ¹³C через использование различных условий гидролиза. В данном исследовании стояла задача разработать

методику внедрения метки дейтерия в получаемые 1,2-бис(фосфиноксид)этаны.

Для получения меченных дейтерием лигандов были выбраны несколько фосфиноксидов и проведено их взаимодействие с ацетиленом- d_2 , генерируемым *in situ* из карбида кальция и D_2O , в ДМСО- d_6 . Поскольку обычно реакции с ацетиленом- d_2 протекают дольше, реакцию проводили в течение 5 ч (схема 2.6). Присутствие основания, которое переводило фосфиноксид в соответствующую соль, способствовало тому, что дальнейшие условия (дейтерированный растворитель и тяжелая вода) приводили к продукту, содержащему 4 атома дейтерия в этановом фрагменте.



Синими звездочками обозначены протоны, которые в ходе реакции также замещались на дейтерий. ^a Препаративный выход; ^b Реакцию проводили в течение 15 часов.

Схема 2.6. Получение 1,2-бис(фосфиноксид)этанов- d_4

Для данной реакции наблюдались те же закономерности, что и для реакции получения недейтерированных соединений. Так, продукт **2a-d₄**, как и в случае недейтерированного соединения **2a**, образовывался количественно. Длинноцепочечный субстрат **1b** реагировал с ацетиленом- d_2 лучше, чем

субстрат **1c** с более короткой алифатической цепью. Замещенные ароматические фосфиноксиды **1e** и **1h** реагировали с одинаковым выходом в 74%. Продукт **2j-d₄** образовывался медленнее всего и за 15 часов выход достигал 42%. В целом, выходы дейтерированных продуктов были немного ниже (42–90%), чем недейтерированных, кроме продукта **2a-d₄**.

Для всех продуктов была определена также степень включения дейтерия (DI) (по уменьшению сигналов соответствующих протонов в спектрах ЯМР ¹H). В целом, для всех соединений DI для этанового фрагмента составляла 93–99%, что говорит о практически полном включении 4 атомов дейтерия в данный фрагмент. Интересно, что при использовании в качестве растворителя в реакции ДМСО-*d*₆ некоторые подвижные протоны в молекулах продуктов также замещались на дейтерий (отмечены синими звездочками на схеме 2.6). В некоторых случаях такие протоны замещались практически полностью: фактически, в продуктах **2b-d₄** и **2c-d₄** содержалось 12 атомов дейтерия, а в **2e-d₄** – 16 атомов дейтерия. Поэтому для данных соединений в дальнейшем использовалась запись **2b-d₁₂**, **2c-d₁₂** и **2e-d₁₆**. В случае соединения **2h-d₄** наблюдалось лишь частичное замещение ароматических протонов дейтерием. Количество дейтерия в данных соединениях также подтверждалось данными масс-спектрометрии, а их расположение данными ЯМР ²H спектроскопии.

Для изучения влияния условий дейтерирования на выход и DI получаемых продуктов, а также уменьшения расхода дейтерорастворителя (ДМСО-*d*₆) были оптимизированы условия дейтерирования (таблица 2.2).

Варьирование температуры и времени реакции (эксперименты 1–4) при использовании только ДМСО-*d*₆ в качестве растворителя, показало, что оптимальным являлось перемешивание при 80 °С в течение 3 часов. В этих условиях достигалась полная конверсия, а DI составляла 98%. Дальнейшее снижение температуры до 50 °С было нецелесообразным из-за заметного снижения DI (эксперимент 4). При проведении реакции в недейтерированном ДМСО (эксперимент 5) наблюдалось сильное снижение DI (до 23%). Для снижения количества используемого ДМСО-*d*₆ был опробован недавно открытый подход

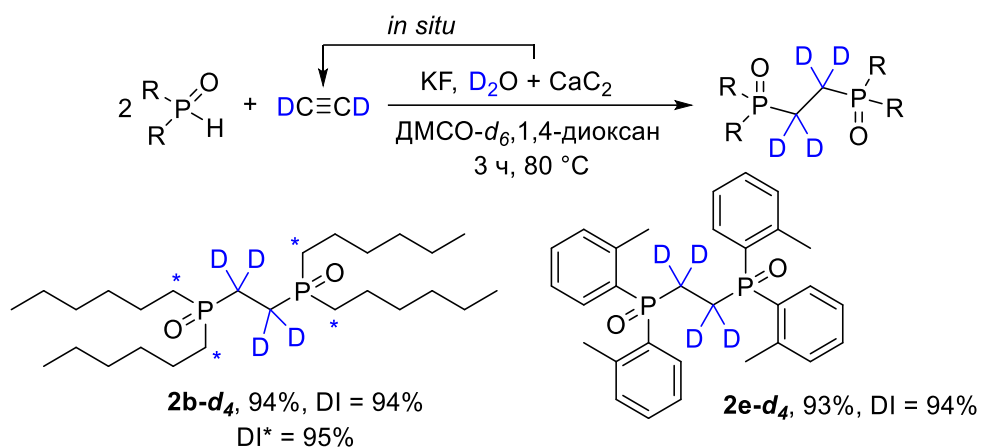
с использованием 1,4-диоксана в качестве разбавителя для реакции дейтерирования [87]. При использовании только 1,4-диоксана (эксперимент 6), наблюдалось снижение конверсии, однако при добавлении ДМСО- d_6 (эксперименты 7–9) она увеличивалась. Примечательно, что по мере снижения количества ДМСО- d_6 конверсия увеличивалась и становилась количественной, но в то же время постепенно начинала снижаться DI. Оптимальным с точки зрения сокращения количества ДМСО- d_6 оказалось соотношение 1:9 (ДМСО- d_6 к 1,4-диоксану соответственно), то есть для проведения реакции оказалось достаточно 50 мкл ДМСО- d_6 (эксперимент 9). Следует отметить, что D₂O была взята в двукратном избытке (эксперименты 1–9), поскольку стехиометрическое количество D₂O приводило к более низкой конверсии и DI (эксперимент 10).

Таблица 2.2. Оптимизация условий дейтерирования (на примере получения соединения **2a-d₄**)^a

№	ДМСО- d_6 , мл	1,4-диоксан, мл	T, °C	Время, ч	Конверсия, молн%	DI, %
1	0.5	-	130	5	100	99
2	0.5	-	80	5	100	97
3	0.5	-	80	3	100	98
4	0.5	-	50	3	100	95
5	0.5 ^b	-	80	3	97	23
6	-	0.5	80	3	85	93
7	0.2	0.3	80	3	90	97
8	0.1	0.4	80	3	95	95
9	0.05	0.45	80	3	100	94
10 ^c	0.05	0.45	80	3	88	92

^a Условия реакции: 64 мг (1 ммоль) карбида кальция, (50 мг, 0.25 ммоль) дифенилфосфиноксида, 17 мг (0.3 ммоль) фторида калия, ДМСО- d_6 и/или 1,4-диоксан (столбцы 2 и 3) и 80 мкл (4 ммоль) D₂O помещали в пробирку для работы под давлением объемом 8 мл. Пробирку закрывали и реакционную массу перемешивали при температуре и времени, указанном в таблице. Полученную смесь анализировали с помощью ЯМР ¹H спектроскопии (конверсия и DI (после экстракции продукта)). ^b Недейтерированный ДМСО. ^c 40 мкл D₂O.

Данные условия были также использованы для получения соединений **2b-d₁₂** и **2e-d₁₆**, у которых наблюдалось замещение подвижных протонов на дейтерий (схема 2.7).



Синими звездочками обозначены протоны, которые в ходе реакции также замещались на дейтерий

Схема 2.7. Использование оптимальных условий дейтерирования для синтеза соединений **2b-d₄** и **2e-d₄**

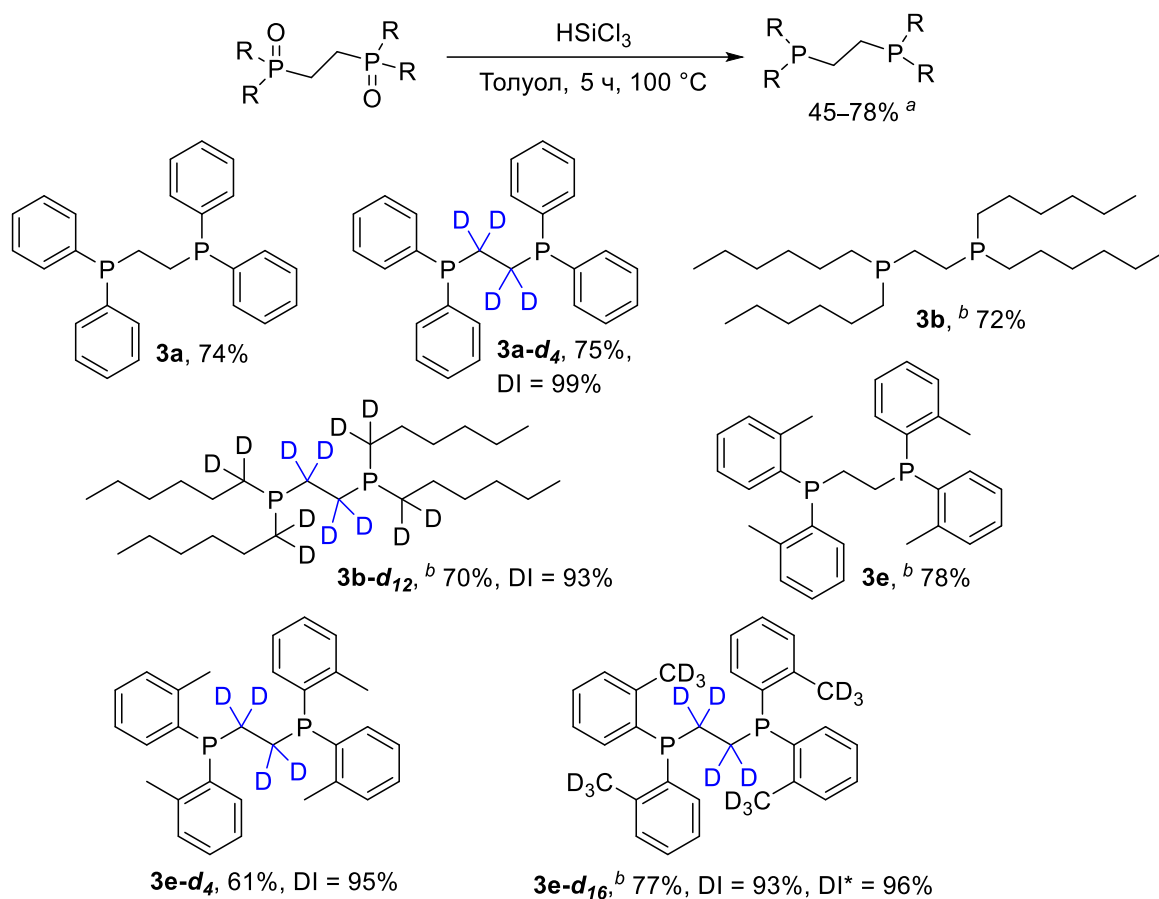
Оказалось, что в случае ароматического соединения, полученные условия (таблица 2.2, эксперимент 9) применимы, и соответствующий продукт образовался с выходом 93% и DI 94%. Примечательно, что в данных условиях образовался исключительно продукт **2e-d₄** (вместо d_{16}), то есть подвижные протоны метильных групп в *орто*-положении ароматического кольца не замещались на дейтерий. Однако в случае использования алифатического субстрата потребовались более жесткие условия и дейтерированный продукт **2b-d₄** (DI 94%, выход 94%) образовался только при увеличении количества ДМСО- d_6 до 0.2 мл (на 0.3 мл 1,4-диоксана) и проведении реакции при 130 °С в течение 5 часов. В полученном продукте подвижные протоны также были практически полностью замещены дейтерием.

Таким образом, была разработана методика получения дейтерированных 1,2-бис(фосфиноксид)этанов. Соответствующие продукты были получены как в ДМСО- d_6 с выходом 42–99% и DI 93–99%, так и в смеси ДМСО- d_6 с 1,4-диоксаном. Было показано, что, варьируя соотношение дейтерированного растворителя к недейтерированному, можно изменять количество атомов дейтерия, включаемое в продукт. При этом в случае ароматических фосфиноксидов для проведения реакции достаточно 10 об% ДМСО- d_6 .

2.2.3. Получение 1,2-бис(фосфин)этанов и их использование в качестве лигандов

Зачастую в качестве лигандов для получения комплексных соединений, применяемых в дальнейшем в катализе и других областях, используют соединения фосфора (III), а не фосфора (V). Примером тому может являться соединение наиболее близкое по структуре к субстратам, получаемым в данном исследовании, – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (DPPE). Указанное вещество активно используется как лиганд в синтезе комплексов палладия, никеля, кобальта и других, применяемых в качестве катализаторов. Поэтому в заключительном этапе данной части исследования некоторые из полученных 1,2-бис(фосфиноксид)этанов были восстановлены и использованы в качестве лигандов для получения комплексов с солями палладия и никеля. Для восстановления была использована модифицированная методика [88] (схема 2.8).

Независимо от наличия дейтерия в молекуле исходного фосфиноксида восстановленные продукты схожей структуры были получены с практически одинаковыми препаративными выходами. В случае соединений **3a** и **3a-d₄** выход составил 75%. Однако в случае алифатических субстратов для получения целевых продуктов (**3b** и **3b-d₁₂**) с выходом в 70% время реакции было увеличено. В случае субстратов **3e**, **3e-d₄** и **3e-d₁₆** были также варьированы условия, и за 5 часов выход для **3e-d₄** составил 61%, а при проведении реакции в течение 15 часов – 78% для **3e** и **3e-d₁₆**. Во всех случаях метка дейтерия сохранялась, и DI не изменялась. Таким образом, было показано, что методика восстановления для полученных фосфиноксидов хорошо работает как для меченных, так и для немеченных дейтерием субстратов.



^a Preparative yield; ^b Reaction was conducted for 15 hours.

Схема 2.8. Получение 1,2-бис(фосфин)этанов

Для соединения **3a-d₄** были получены кристаллы, и проведен РСА (рисунок 2.1). Молекулярная структура **3a-d₄** изоморфна ранее описанным полиморфным модификациям **3a** [89].

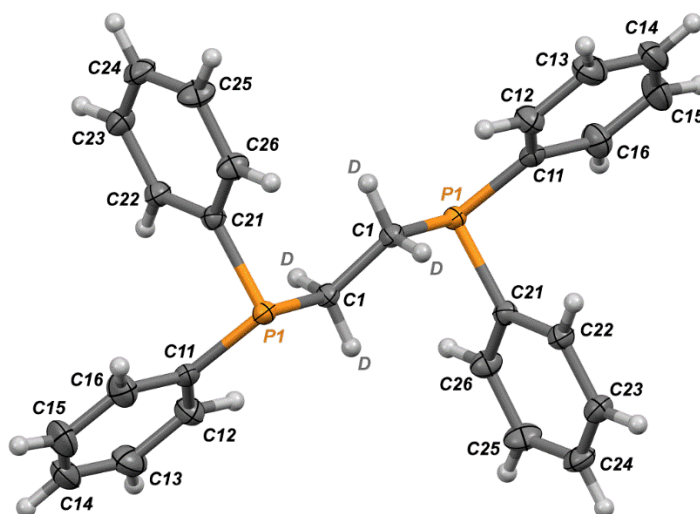


Рисунок 2.1. Структура соединения **3a-d₄**

Комплексы с синтезированными лигандами получали с солями никеля и палладия. Так, комплексы с NiBr_2 получали по методике [90] из безводного NiBr_2 , а комплексы с PdCl_2 получали по методике [91] из K_2PdCl_4 (схема 2.9).

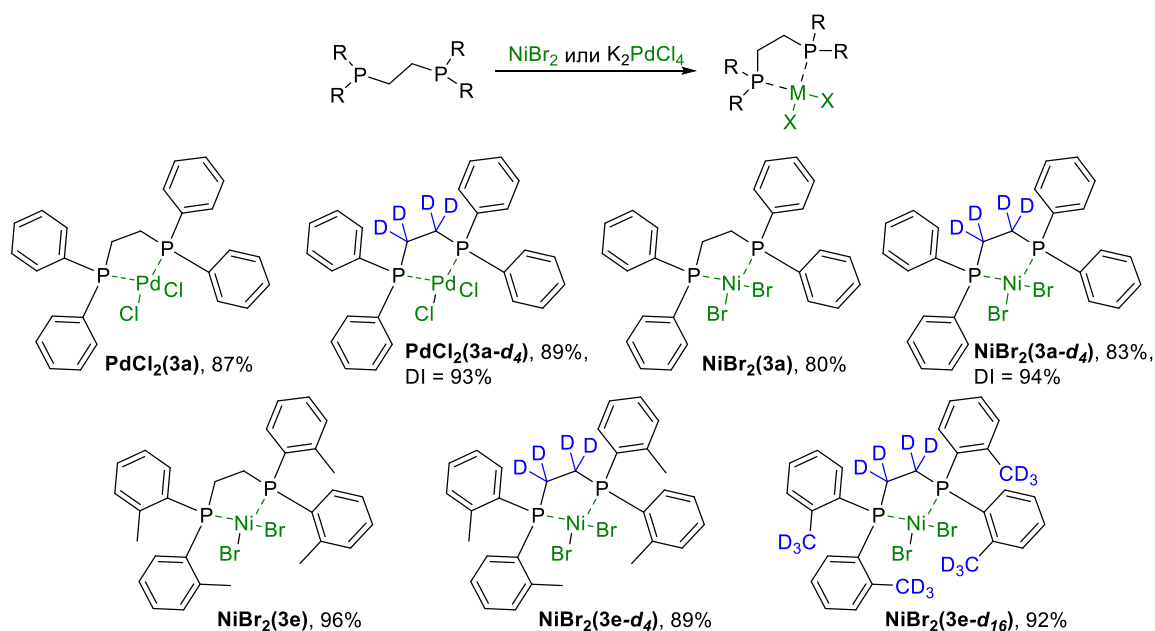


Схема 2.9. Получение комплексов Ni(II) и Pd(II) с синтезированными лигандами

Во всех случаях лиганды, содержащие дейтерий, образовывали комплексы той же структуры, что и лиганды без дейтерия. Выходы соответствующих комплексов были примерно одинаковыми: для комплексов $\mathbf{3a}$ и $\mathbf{3a-d}_4$ с PdCl_2 – 87–89%, с NiBr_2 – 80–83%, для $\mathbf{3e}$, $\mathbf{3e-d}_4$ и $\mathbf{3e-d}_{16}$ с NiBr_2 – 89–96%. Для комплексов растворимых в хлороформе (все, кроме комплексов с дейтерированным и недейтерированным лигандом $\mathbf{3e}$) было показано, что метка дейтерия сохранялась, а DI значительно не менялась. Строение полученных комплексов, растворимых в хлороформе, было подтверждено данными ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии и масс-спектрометрии. Для комплексов $\text{PdCl}_2(\mathbf{3a-d}_4)$ (рисунок 2.2), $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a})$ и $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a-d}_4)$ (рисунок 2.3), $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e})$, $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e-d}_4)$ и $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e-d}_{16})$ (рисунок 2.4) были получены кристаллы, которые были исследованы с помощью РСА. Структура остальной части полученных мелкокристаллических порошков для каждого из соединений полностью соответствовала

структурам, установленным с помощью РСА, что подтверждалось данными рентгенофазового анализа (РФА).

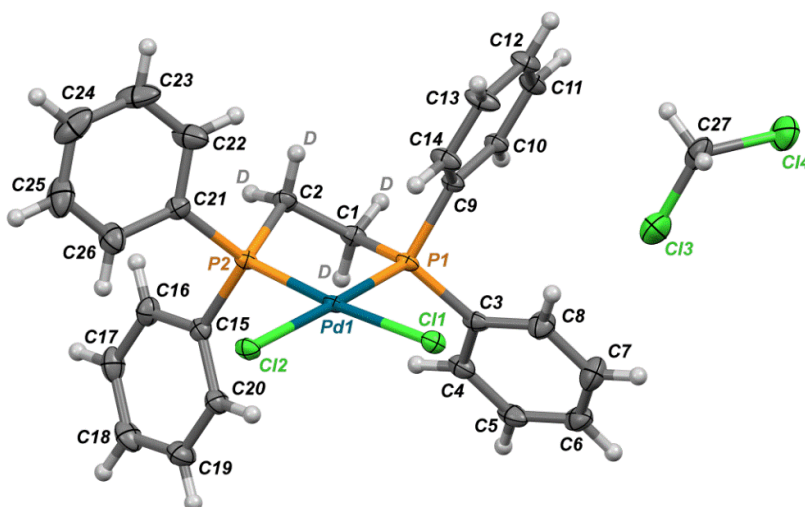


Рисунок 2.2. Структура комплекса $\text{PdCl}_2(\mathbf{3a-d}_4)$

Структура $\text{PdCl}_2(\mathbf{3a-d}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (рисунок 2.2) изоструктурна ранее описанной недейтерированной структуре $\text{PdCl}_2(\mathbf{3a}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [92].

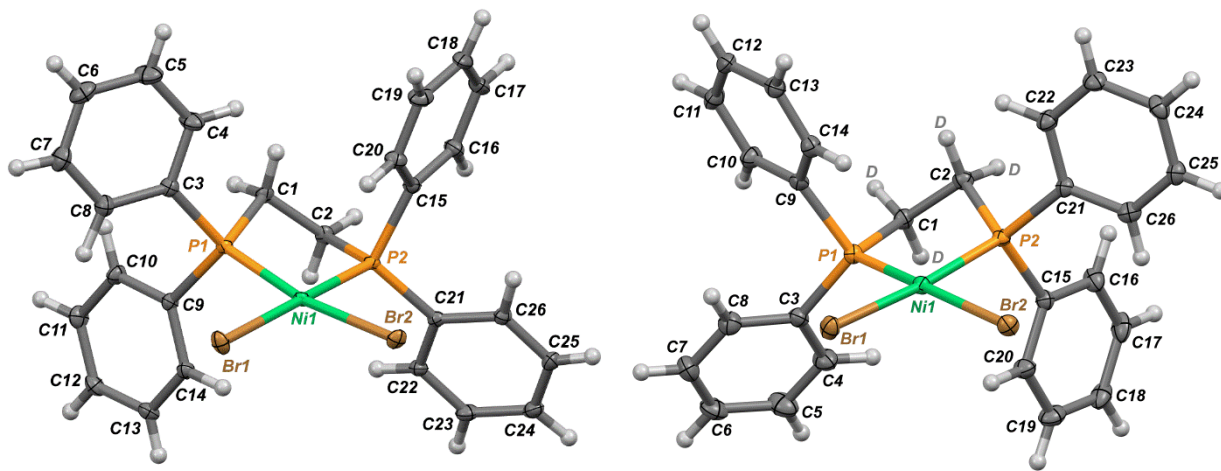


Рисунок 2.3. Структуры комплексов $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a})$ и $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a-d}_4)$

Кристаллические структуры $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a})$ и $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a-d}_4)$ (рисунок 2.3) также изоструктурны. Конформации комплекса $\text{NiBr}_2(\mathbf{3a})$ (рисунок 2.3, слева) и комплекса $\text{PdCl}_2(\mathbf{3a-d}_4)$ (рисунок 2.2) оказались очень похожими. Комплексы $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e})$, $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e-d}_4)$ и $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e-d}_{16})$ (рисунок 2.4) также были изоструктурными. Данные комплексы кристаллизовались в виде многодоменных кристаллов пространственной группы $P2_1$ с двумя симметрично неэквивалентными молекулами, имеющими схожие конформации.

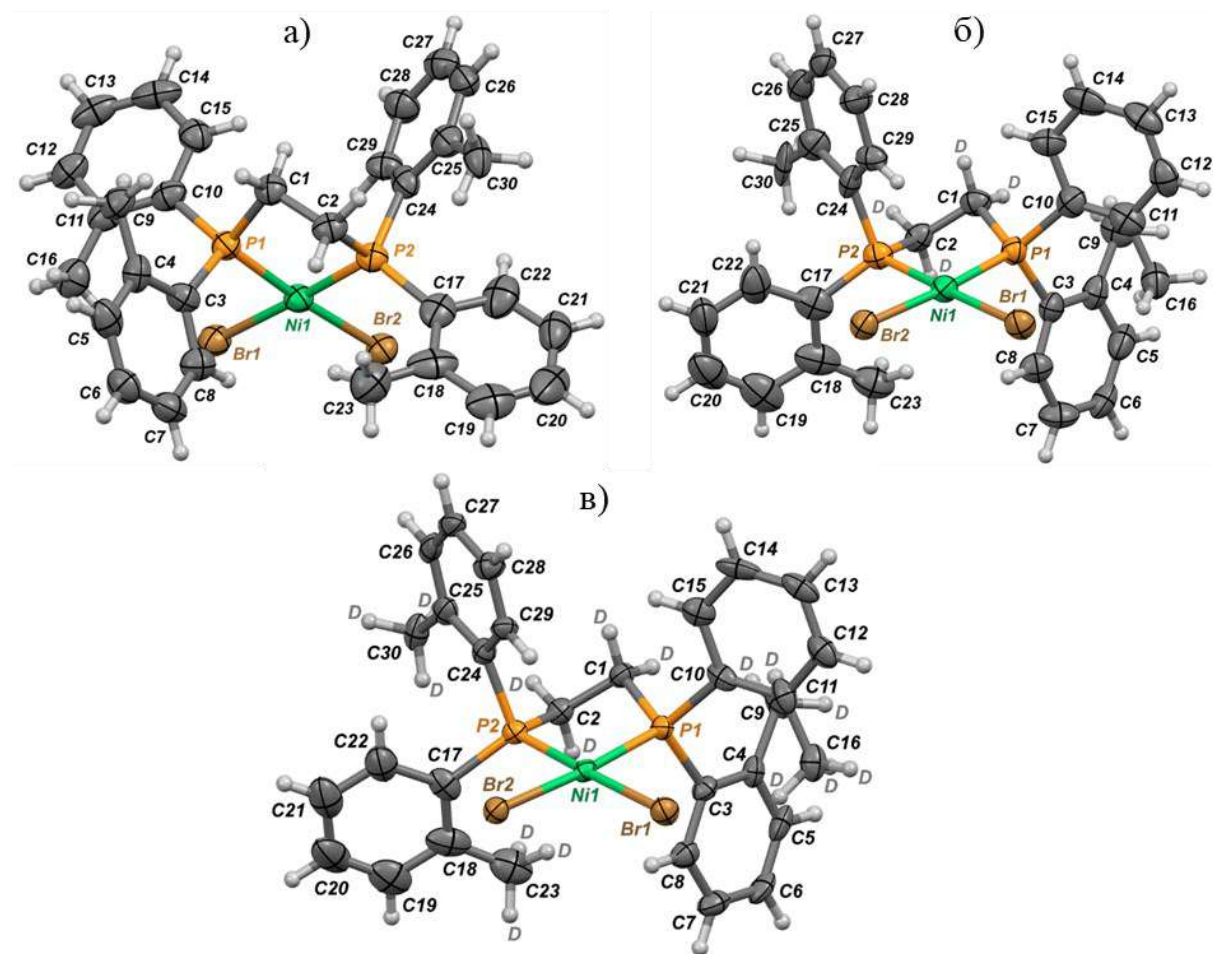


Рисунок 2.4. Структуры комплексов $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e})$ (а), $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e-d}_4)$ (б) и $\text{NiBr}_2(\mathbf{3e-d}_{16})$ (в)

Таким образом, сравнение дейтерированных и недейтерированных комплексов однозначно подтвердило их структуру. На примере данных комплексов, а также лигандов **3a** и **3a-d₄** было показано, что введение дейтерия в молекулу лигандов не влияет на структуру и упаковку комплексов в кристалле.

В конце данной подглавы можно сделать вывод, что была разработана универсальная методика синтеза как дейтерированных, так и недейтерированных лигандов, основанная на реакции нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция. На примере нескольких полученных лигандов была показана возможность синтеза комплексов с лигандами, содержащими дейтерий. Результаты, полученные в данной главе, были опубликованы в рецензируемом научном журнале [93].

2.3. Использование реакции нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену из карбида кальция для циклического получения ацетальдегида

Следующей задачей данного исследования являлся поиск применимости разработанных ранее методик винилирования спиртов с помощью карбида кальция для создания циклических процессов получения важных крупнотоннажных веществ. В качестве такого крупнотоннажного соединения был выбран ацетальдегид. Известно, что гидролиз виниловых эфиров в кислых условиях приводит к образованию спирта и уксусного альдегида с количественным выходом [94]. Поэтому была высказана идея улавливать ацетальдегид, а спирт рециркулировать, и таким образом получить замкнутый цикл получения ацетальдегида. Впервые получение ацетальдегида с помощью такой последовательности винилирования-девинилирования предложил Реппе В.Ю. [95]. Также в работах советских химиков можно найти упоминания об исследовании данного процесса [13]. Однако данная последовательность так и не получила широкого распространения из-за использования взрывоопасного газообразного ацетилена в качестве винилирующего агента.

Альтернативными способами получения ацетальдегида, применяемыми в разных странах (в зависимости от доступности сырья), являются окисление этилена («Вакер-процесс») [96, 97], прямая гидратация ацетилена [98-100], а также окисление [101-106] и дегидрирование [107-109] этанола (схема 2.10). Гидратация ацетилена и Вакер-процесс требуют катализа тяжелыми металлами и основаны на невозобновляемом сырье, что является существенными недостатками с точки зрения концепции развития химической технологии в парадигме «устойчивого развития». Этанол, а также другой тип сырья, представляющий новое активно развивающееся направление, – молочная кислота (для синтеза ацетальдегида используют реакцию декарбонилирования [110-112]) – могут быть получены из биомассы и поэтому считаются возобновляемыми. Однако этот процесс требует определенного типа биомассы,

количество которой может быть ограничено в разных странах. Процессы, связанные с этанолом, также используют катализ металлами.

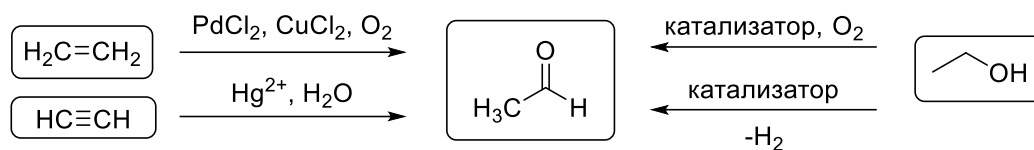


Схема 2.10. Основное сырье и способы промышленного получения ацетальдегида

В данной диссертационной работе была поставлена цель разработать схему получения ацетальдегида из карбида кальция без использования растворителей, с полной рециркуляцией спирта и других используемых веществ.

2.3.1. Винилирование

В стандартных методиках получения виниловых эфиров в качестве растворителя обычно используется ДМСО (для создания суперосновных сред). Но в случае безотходного производства он не подходит, из-за его частичного разложения в условиях проведения реакции, что делает невозможным его полную рециркуляцию. Поэтому была исследована возможность проведения реакции винилирования без использования растворителя.

В качестве модельного субстрата был выбран изобутиловый спирт (**4a**), поскольку он и его виниловый эфир (**5a**) являются дешевыми коммерчески доступными реагентами. Реакцию (схема 2.11) проводили в реакторе для работы под давлением, снабженным манометром.

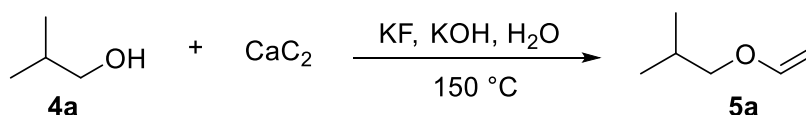


Схема 2.11. Винилирование спирта **4a**

В реактор загружали реагенты в количестве, приведенном в Таблице 2.3, в следующей последовательности: карбид кальция, фторид калия, щелочь, спирт, вода. Реактор плотно закрывали и реакционную массу перемешивали при температуре 150 °С. Затем реакционную массу отфильтровали и

определяли выход винилового эфира с помощью ЯМР ^1H спектроскопии (в расчете на 85% CaC_2 (чистота взятого карбида кальция, определенная волюмометрически)). Выход рассчитывали, используя формулу:

$$\eta = \frac{i_{\text{в.э.}}((m_{\text{ф}} - n \cdot 74.12) + n \cdot 100.16)}{n(i_{\text{в.э.}} \cdot 100.16 + i_{\text{сп.}} \cdot 74.12)} \cdot 100\%$$

где $i_{\text{в.э.}}$ – значение интеграла в спектре ЯМР ^1H , соответствующего 1 протону ИБВЭ; $i_{\text{сп.}}$ – значение интеграла в спектре ЯМР ^1H , соответствующего 1 протону изобутанола; n – теоретическое количество моль ИБВЭ (исходя из количества моль выделяемого ацетилена); $m_{\text{ф}}$ – фактическое количество спирта, взятое для проведения реакции.

Таблица 2.3. Условия проведения реакции винилирования и выходы продукта

№	CaC_2 , г	4а, мл	Мольное соотношение $\text{CaC}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{KF} : \text{KOH}$	Время, ч	η , масс%
1	2.5	3.6	1 : 3 : 0 : 0.3	4	0
2	2.5	3.6	1 : 3 : 0.45 : 0.3	4	3
3	5	7.2	1 : 2 : 2 : 0.5	4	35
4	5	7.2	1 : 2 : 0 : 0.5	4	16
5	5	7.2	1 : 2 : 1 : 0.5	4	26
6	5	7.2	1 : 2 : 1.5 : 0.5	4	38
7	5	7.2	1 : 3 : 1.5 : 0.5	4	31
8	5	7.2	1 : 1.5 : 1.5 : 0.5	4	42
9	5	12	1 : 1.5 : 1.5 : 0.5	4	19
10	5	7.2	1 : 1.5 : 1.5 : 0.5	6	63
11	5	7.2	1 : 1.5 : 1.5 : 0.5	10	74
12	5	7.2	1 : 1.5 : 1.5 : 0.5	13	79
13	5	7.2	1 : 1.5 : 1.5 : 0.5	15	70

При использовании 2.5 г CaC_2 давление в системе не превышало 5 бар, а для 5 г давление поднялось до отметки 10–15 бар. Вероятно, именно с недостаточным давлением связаны более низкие выходы продукта в экспериментах 1 и 2 по сравнению с остальными экспериментами. В случае использования обычных соотношений реагентов для винилирования (за исключением карбида кальция, который взят в соотношении 1:1 к спирту) (эксперимент 3) рассчитанный выход винилового эфира составил 35%. Без использования фторида калия выход снижался до 16% (эксперимент 4), однако при постепенном

увеличении его загрузки до 1.5 моль KF на 1 моль CaC₂ выход увеличился до 38% (эксперименты 5 и 6). Избыток воды снижал выход до 31% (эксперимент 7), а недостаток наоборот – увеличивал до 42% (эксперимент 8). При использовании избытка спирта, выход снижался до 19% (эксперимент 9). Варьирование времени показало, что наивысший выход (79%) был достигнут при проведении реакции в течение 13 часов (эксперименты 10–13). Таким образом, оптимальными условиями проведения винилирования являлись мольное соотношение CaC₂ : H₂O : KF : KOH равное 1:1.5:1.5:0.5, продолжительность реакции 13 часов при температуре 150 °С.

Для последующего девинилирования реакцию массу после фильтрации промывали водой для очистки от оставшихся неорганических веществ и гидролиза образовавшегося алкоголята и отделяли водный слой от эфирного (содержащего виниловый эфир и соответствующий спирт). Образующийся виниловый эфир очень летучий, поэтому неорганический осадок дополнительно не промывали другими растворителями, поскольку это затрудняло бы выделение эфира из этих растворителей (гексан или диэтиловый эфир) при упаривании. В связи с этим небольшое количество винилового эфира, нерастворимого в воде, оставалось на твердых частицах осадка, что снижало количество выделяемого эфира. В случае использования других спиртов, виниловые эфиры которых были не такими летучими, этой проблемы не возникало. Например, при винилировании октанола и деканола (схема 2.12).

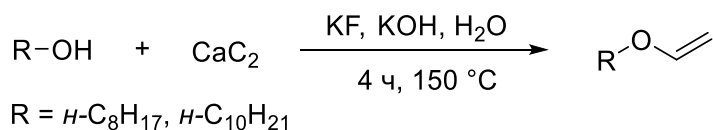


Схема 2.12. Винилирование спиртов **4b** и **4c**

Винилирование октанола (**4b**) и деканола (**4c**) проводили по оптимальным соотношениям, найденным для винилирования спирта **4a**, в течение 4 часов при 150 °С. Так как температуры кипения соответствующих виниловых эфиров и спиртов значительно отличаются от температуры кипения гексана, осадок после фильтрации был промыт данным растворителем и затем водой,

для более полного выделения винилового эфира. Органический слой сушили Na_2SO_4 и растворитель упаривали при пониженном давлении. Выходы, рассчитанные формуле, аналогичной использованной для **5a**, составили 39% для винилового эфира **5b** и 33% для **5c**, то есть несколько ниже, чем для винилового эфира **5a**, полученного в тех же условиях (42%).

Таким образом, была разработана процедура винилирования без растворителя, которая в дальнейшем была использована в последовательности реакций винилирования-девинилирования.

2.3.2. Девинилирование

2.3.2.1. Определение оптимальных условий гидролиза. Следующим этапом на пути к получению ацетальдегида стала оптимизация условий гидролиза винилового эфира. Для проведения реакций был выбран коммерчески доступный виниловый эфир **5a**. Гидролиз проводили в отсутствие растворителя, перемешиванием эфира с раствором серной кислоты. На первом этапе определяли оптимальное время и температуру гидролиза (таблица 2.4). Реакцию проводили перемешиванием винилового эфира с 2% раствором H_2SO_4 (использован 4-х кратный избыток воды по отношению к виниловому эфиру).

В результате анализа спектров ЯМР ^1H был обнаружен продукт взаимодействия спирта с виниловым эфиром. Как оказалось, данный продукт (ацеталь) образовывался в условиях реакции, но подвергался гидролизу так же, как и виниловый эфир, с образованием ацетальдегида (схема 2.13). Поэтому для дальнейших расчетов конверсии винилового эфира в спирт содержание ацетала в спектре пересчитывали на содержание винилового эфира и спирта. В связи с этим конверсию **5a** рассчитывали по следующей формуле:

$$Conv = \frac{C_{alc\%mol}}{C_{alc\%mol} + C_{vin\%mol}} \cdot 100\%,$$

$$C_{vin\%mol} = C_{vin1\%mol} + C_{acetal\%mol}$$

$$C_{alc\%mol} = C_{alc1\%mol} + C_{acetal\%mol}$$

$$C_{vin1\%mol} = \frac{vin_{mol}}{total_{mol}} \cdot 100\%, \quad C_{alc1\%mol} = \frac{alc_{mol}}{total_{mol}} \cdot 100\%$$

$$C_{acetal\%mol} = \frac{acetal_{mol}}{total_{mol}} \cdot 100\%$$

Где vin_{mol} , alc_{mol} , $acetal_{mol}$ и $total_{mol}$ значение количества моль винилового эфира, спирта, ацеталя и общее соответственно, определенное по спектру ЯМР 1H .

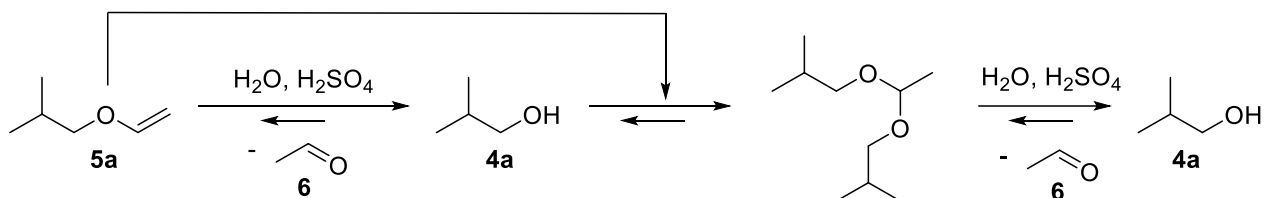


Схема 2.13. Продукты гидролиза винилового эфира **5a**

Таблица 2.4. Оптимизация условий проведения гидролиза винилового эфира **5a**

Реакцию проводили при 25 °С													
Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	сутки	
Виниловый эфир, %	100	92	91	91	90	85	80	78	64	62	48	0	
Ацетальдегид, %	0	3	3	3	2	4	5	5	10	10	16	20	
Спирт, %	0	4	5	6	9	11	14	18	23	24	26	43	
Ацеталь, %	0	0	1	1	0	0	1	0	4	4	10	37	
Виниловый эфир при учете ацетала, %	100	92	92	92	90	85	81	78	68	65	58	37	
Спирт при учете ацетала, %	0	4	7	7	9	11	15	18	27	28	36	80	
Конверсия, %	0	4	7	7	9	11	16	19	28	30	38	68	
Реакцию проводили при 50 °С													
Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
Виниловый эфир, %	100	89	79	47	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ацетальдегид, %	0	4	8	19	36	29	30	26	25	27	22	23	24
Спирт, %	0	5	10	13	48	56	56	57	57	58	61	61	62
Ацеталь, %	0	2	4	21	16	15	15	18	18	15	17	16	15
Виниловый эфир при учете ацетала, %	100	91	82	69	16	15	15	18	18	15	17	16	15
Спирт при учете ацетала, %	0	8	13	34	64	71	71	74	75	73	78	77	76
Конверсия, %	0	8	14	33	80	83	83	81	81	83	82	83	84
Реакцию проводили при 80 °С													
Время, мин	0	30	60	105	120	150	180	210	240	270	300	330	360
Виниловый эфир, %	100	59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ацетальдегид, %	0	10	23	12	11	11	8	7	6	6	5	6	5
Спирт, %	0	14	59	74	77	80	82	8	86	88	89	91	92
Ацеталь, %	0	17	18	13	12	9	9	10	8	7	7	3	4
Виниловый эфир при учете ацетала, %	100	76	18	13	12	9	9	10	8	7	7	3	4
Спирт при учете ацетала, %	0	31	77	88	89	90	92	93	94	94	95	94	95
Конверсия, %	0	29	81	87	88	91	91	91	92	92	94	97	96

Реакцию проводили при 100 °С									
Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Виниловый эфир, %	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Ацетальдегид, %	0	25	5	1	1	0	0	0	0
Спирт, %	0	34	93	97	98	99	100	100	100
Ацеталь, %	0	42	3	2	2	1	1	0	0
Виниловый эфир при учете ацетала, %	100	42	3	2	2	1	1	0	0
Спирт при учете ацетала, %	0	75	95	99	99	100	100	100	100
Конверсия, %	0	64	98	98	99	99	100	100	100

По таблице 2.4, а также графику изменения конверсии от времени при различных температурах (рисунок 2.5) заметно, что быстрее всего реакция проходила при 100 °С (после 60 минут конверсия быстро достигала 97% и потом медленно поднималась до 100%). Температура оказалась неподходящей из-за превышения температуры кипения исходного винилового эфира (83 °С), и, как следствие, невозможности проводить одновременную отгонку образующегося ацетальдегида при данной температуре.

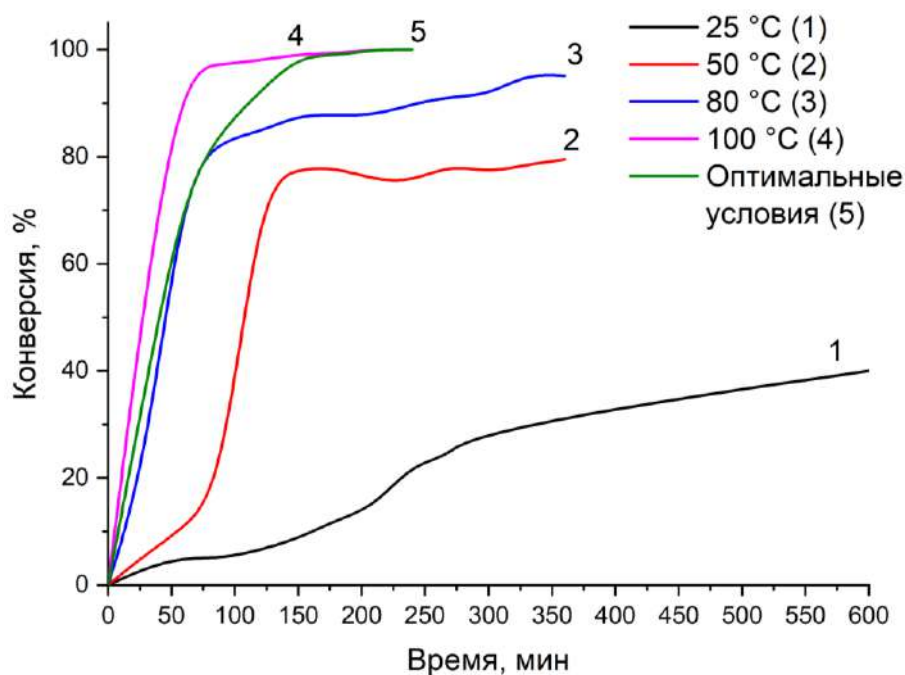


Рисунок 2.5. Изменение конверсии винилового эфира **5a** во времени при гидролизе при различных температурах

При 80 °С резкий рост конверсии также происходил в течение первого часа (до 81%), затем ее уровень медленно поднимался до 96% (в течение 6 часов). При 50 °С реакция проходила еще медленнее и быстрый рост конверсии наблюдался в течение 2-х часов (до 80%) и затем незначительно увеличивался до 84% (за 6 часов). При комнатной температуре реакция не доходила до конца и после суток конверсия составляла 68%. Исходя из указанных наблюдений, было решено проводить реакцию в течение первого часа при 80 °С, а затем, когда в реакционной массе будет содержаться в основном соответствующий спирт повысить температуру до 100 °С до полного завершения реакции.

Полученные в результате такого эксперимента данные представлены в таблице 2.5 и рисунке 2.5 (зеленая линия). Видно, что полная конверсия достигалась за суммарное время реакции 3.5 часа.

Таблица 2.5. Проведение реакции винилирования в оптимальных условиях (нагрев до 80 °С в течение часа, затем до 100 °С)

Время, мин	0	30	60	90	120	150	180	210	240
Виниловый эфир, %	100	74	0	0	0	0	0	0	0
Ацетальдегид, %	0	8	20	14	5	1	0	0	0
Спирт, %	0	14	59	75	89	98	99	100	100
Ацеталь, %	0	4	21	11	6	1	1	0	0
Виниловый эфир при учете ацетала, %	100	78	21	11	6	1	1	0	0
Спирт при учете ацетала, %	0	18	80	86	95	99	100	100	100
Конверсия, %	0	19	79	89	94	99	99	100	100

Следующим исследуемым параметром после оптимизированных температуры и времени реакции была концентрация используемой кислоты. Для определения наилучшей концентрации реакцию проводили при 80 °С в течение 2 часов с соотношением **5a** : вода равным 1:4 (таблица 2.6). В качестве источника воды использовали соответствующий раствор серной кислоты.

Таблица 2.6. Определение оптимальной концентрации раствора серной кислоты

Концентрация кислоты, масс%	Содержание 5a с учетом ацетала, %	Содержание 4a с учетом ацетала, %	Конверсия 5a , %
0.01	100	0	0
0.1	81	25	24
1	29	63	69
2	12	89	88
3	17	84	83
4	19	87	82
5	14	88	87

Согласно таблице, при использовании сильноразбавленных растворов серной кислоты (0.01%) реакция не протекала (в спектре ЯМР ¹H после 4-х часов отсутствовали сигналы продуктов реакции). При увеличении концентрации кислоты конверсия росла и достигла своего максимума при

использовании 2% раствора H_2SO_4 (88%). Поэтому оптимальной концентрацией кислоты для проведения данной реакции являлось 2 масс%.

Оптимальное соотношение воды к виниловому эфиру определяли при 100 °С, используя 2% раствор серной кислоты (таблица 2.7). Реакцию проводили в течение 45 минут.

Таблица 2.7. Определение оптимального соотношения эфира к воде

Соотношение эфир:вода	1:1	1:2	1:4
Виниловый эфир, %	0	1	0
Ацетальдегид, %	1	0	2
Спирт, %	95	98	94
Ацеталь, %	4	1	4
Виниловый эфир при учете ацетала, %	2	2	2
Спирт при учете ацетала, %	97	98	96
Конверсия, %	98	98	98

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что независимо от того, какой избыток воды взят по отношению к виниловому эфиру, конверсия практически не изменялась и составляла 98%.

Таким образом, были установлены оптимальные условия гидролиза, используемые в дальнейшем: 2% раствор серной кислоты, соотношение воды к эфиру 4 к 1, нагрев до 80 °С в течение 1 ч, затем до 100 °С в течение 2.5 ч.

2.3.2.2. Улавливание ацетальдегида. Как можно заметить из данных таблиц по оптимизации, содержание ацетальдегида в смеси было очень низким, потому что в ходе реакции ацетальдегид легко улетал из зоны реакции (Т кип. составляет 20 °С). Это может быть преимуществом с точки зрения проведения реакции гидролиза, поскольку данная реакция является равновесной, однако полное улавливание ацетальдегида, особенно при проведении реакции на небольшие количества, являлось затруднительным. Поэтому различные способы улавливания ацетальдегида были исследованы при отгонке ацетальдегида из реакционной системы прямо в процессе реакции, проводимой при 80 °С в течение 2-х часов. В зависимости от температуры и герметичности системы были получены различные данные.

При улавливании в U-образную трубку, охлаждаемую до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, было получено 0.32 г ацетальдегида (чистота 69 масс%). Выход в пересчете на чистый продукт составил 33%. Вместе с ацетальдегидом улавливался спирт и виниловый эфир, при этом в органическом слое реакционной массы содержание ацетальдегида составило 2%. Был опробован также вариант с подачей аргона через систему для полной отгонки ацетальдегида. В этом случае улавливали также в U-образную трубку, охлаждаемую до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом было получено значительно больше продукта (0.88 г), однако чистота была значительно ниже (13 масс%). Выход в пересчете на чистый продукт составил 17%, поскольку большое количество винилового эфира улетучилось вместе с ацетальдегидом.

Также была опробована 4-х кратная подача винилового эфира к 4-х кратному избытку 2% раствора серной кислоты. При этом ацетальдегид отгонялся в пробирку, охлаждаемую до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате эксперимента было получено 3 мл (2.71 г) ацетальдегида (чистота 67 масс%). Выход в пересчете на чистый продукт составил 67%. Остаточное содержание ацетальдегида органическом слое реакционной массы составило 3%.

Мы также пробовали улавливать ацетальдегид в пробирку, заполненную водой, охлаждаемую на ледяной бане. Реакцию в этом случае проводили кипячением с обратным холодильником в течение 45 мин при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем заменяли обратный холодильник пробкой и через силиконовый шланг отгоняли содержимое в пробирку с водой. Водный слой затем анализировали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии. Обнаружилось, что улавливаемый ацетальдегид в воде тримеризовался в паральдегид. Кроме того, в воду перегонялось небольшое количество спирта. Недостатком данной процедуры являлось то, что улавливалась лишь небольшая часть ацетальдегида.

Таким образом, показано, что наиболее эффективный способ улавливания ацетальдегида заключался в отгонке в пробирку, охлаждаемую до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, при нескольких подачах винилового эфира **5a**.

Продолжая работать в данном направлении, были симитированы условия непрерывной подачи, чтобы оценить процесс в динамике и решить проблему накопления ацетальдегида в реакционной массе. Были исследованы несколько разных температурных режимов, далее представлены результаты наилучшего. Гидролиз проводили, добавляя 4 раза по 2 мл (15.4 ммоль) эфира **5a** к 1.2 мл 2% раствора серной кислоты. При добавлении каждой порции реакционную массу сначала перемешивали при 1.5 ч при 80 °С, чтобы прореагировала большая часть винилового эфира, затем реакционную массу догревали до 100 °С, чтобы довести реакцию до конца и удалить весь ацетальдегид. Ацетальдегид собирали в пробирку, охлаждаемую до -20 °С. Количество выделявшегося ацетальдегида представлено на графике (рисунок 2.6).

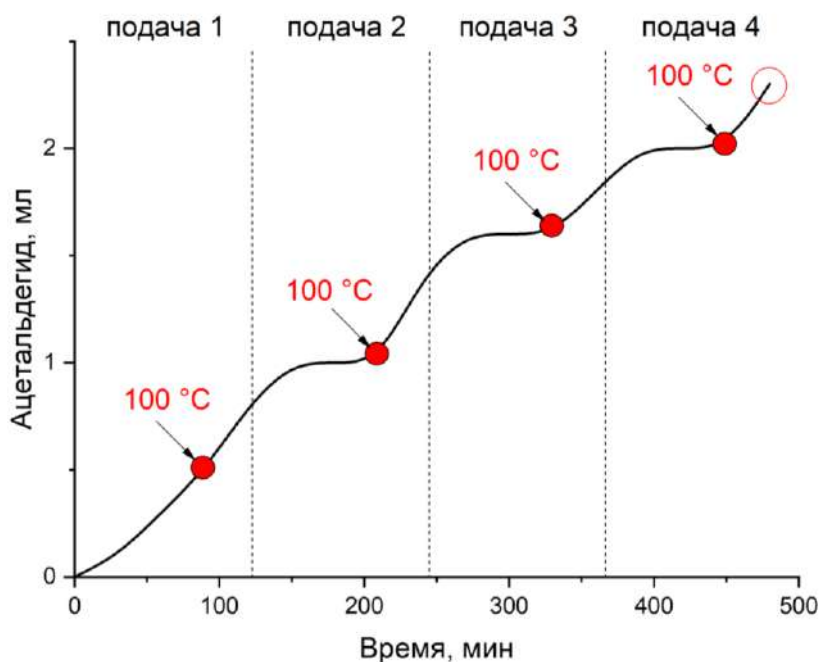


Рисунок 2.6. Выделение ацетальдегида в динамике (красными точками указаны места начала догрева до 100 °С)

По графику заметно, что в первые две подачи ацетальдегид выделялся непрерывно, а затем активное выделение наблюдалось только при догреве до 100 °С и добавлении новой порции реагента. Это указывает на то, что происходило накопление ацетальдегида в реакционной массе до момента нагрева. Это предположение подтверждает анализ состава органического слоя

реакционной массы с помощью ЯМР ^1H . По графику концентрации ацетальдегида в органическом слое реакционной массы (рисунок 2.7) видно, что с добавлением новой порции содержание ацетальдегида снижалось и доходило до 0% при добавлении последней порции и нагреве до 100 °С.

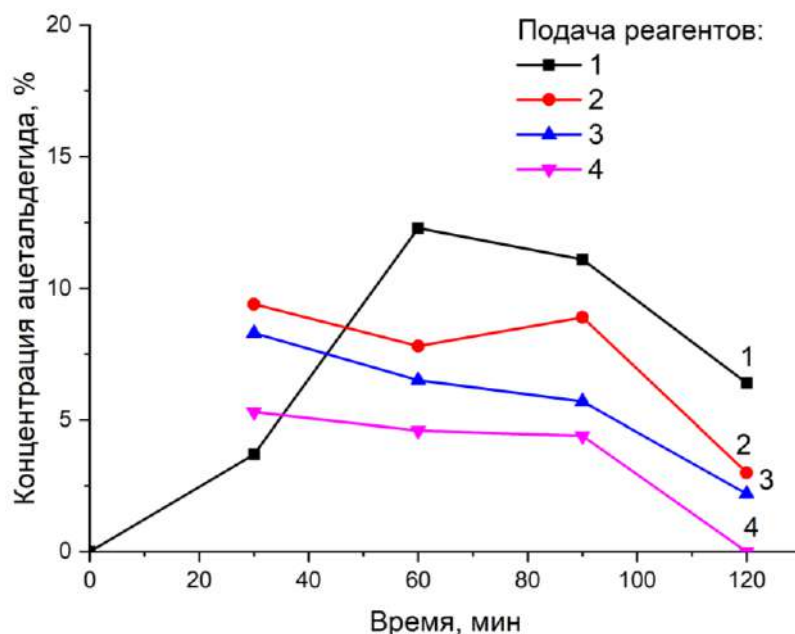


Рисунок 2.7. Зависимость содержания ацетальдегида в органическом слое реакционной массы от времени и числа подач реагентов

После 4-х подач (полного расхода воды) было получено 2.3 мл ацетальдегида с чистотой 83 масс%, что соответствовало выходу 56%. Поскольку в органическом слое реакционной массы ацетальдегида не оставалось, а конверсия винилового эфира составила 93%, очевидно, что потери происходили при использовании перегонной системы слишком большого объема и ее неполной герметичности, данная проблема решилась далее на стадии масштабирования. При снижении температуры охлаждения пробирки, в которую улавливался ацетальдегид удалось поднять препаративный выход до 74%.

2.3.2.3. Механизм реакции. Механизм гидролиза широко обсуждается в литературе [94, 113-115]. Чтобы подтвердить данный механизм, был проведен гидролиз с использованием D_2O (схема 2.14). Полученные дейтерированный спирт и ацетальдегид (схема 2.14а) соответствовали тем, что были получены ранее при проведении реакции в ЯМР ампуле в CDCl_3 с использованием

рутениевого катализатора [116]. Стоит отметить, что при гидролизе виниловых эфиров, образующийся спирт реагировал с непрореагировавшим виниловым эфиром с образованием ацетала в кислой среде (схема 2.14b). Ацеталь также гидролизовался с образованием спирта и ацетальдегида. Суммарный механизм, исходя из полученных реакций а и b представлен под буквой с.

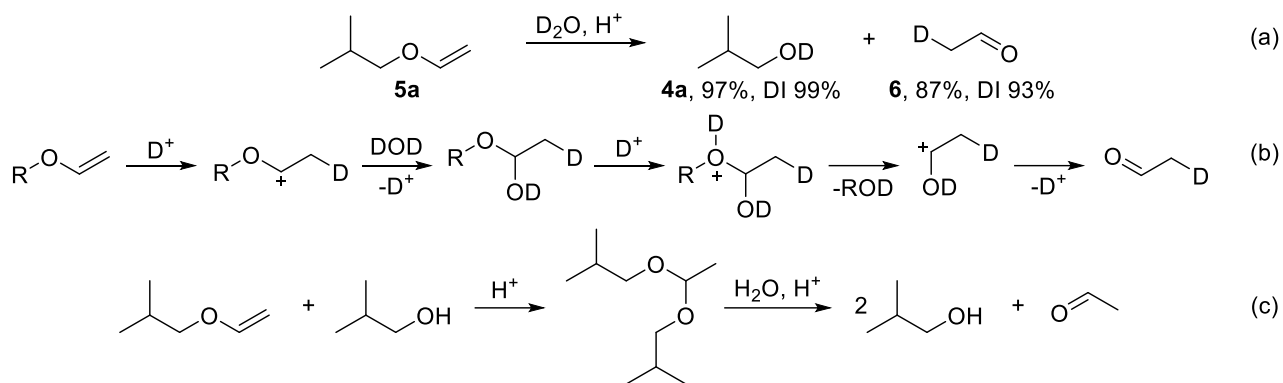


Схема 2.14. Механизм гидролиза винилового эфира

Проведение реакции с D_2O открыло путь к получению дейтерированного спирта и ацетальдегида. Ацетальдегид является ключевым строительным блоком при получении различных соединений, в том числе и гетероциклов, и использование меченого ацетальдегида предоставляет большие возможности для синтеза меченых гетероциклов, использующихся при создании лекарственных препаратов [117]. До настоящего времени ацетальдегид-2-*d* получали только при гидролизе в ампуле ЯМР с $CDCl_3/D_2O$ с использованием рутениевого катализатора [116] и из сложного винилового эфира [118], а дейтерированные спирты получали обменом H/D с большим избытком D_2O за три цикла [119, 120]. Использование же способа, описанного в данном исследовании, позволяет получать с помощью простого гидролиза соединения **5a** одновременно сразу два дейтерированных соединения – **6-d** и спирт **4a-d**.

2.3.3. Общая последовательность винилирования-девинилирования

2.3.3.1. Использование спирта 4a в последовательности винилирования-девинилирования. При проведении реакций гидролиза и винилирования не наблюдалось образование побочных продуктов реакции, что позволяет

провести полную рециркуляцию спирта. Кроме того, необязательно отделять виниловый эфир от спирта после винилирования, данную смесь можно сразу использовать для гидролиза. Для подтверждения этой гипотезы был проведен гидролиз эфира, полученного в условиях эксперимента 8 (таблица 2.3). Реакцию проводили в оптимальных условиях гидролиза для чистого эфира **5a**.

По графику (рисунок 2.8) видно, что также как и в случае гидролиза чистого **5a**, конверсия (относительная) резко росла в первые 60 минут, а затем рост замедлился, и через 3 часа конверсия достигла 93% (фактическое содержание спирта в реакционной массе после реакции составило 98%). Таким образом, было показано, что обе реакции проходили довольно гладко, и после гидролиза в органическом слое оставался только образующийся спирт.

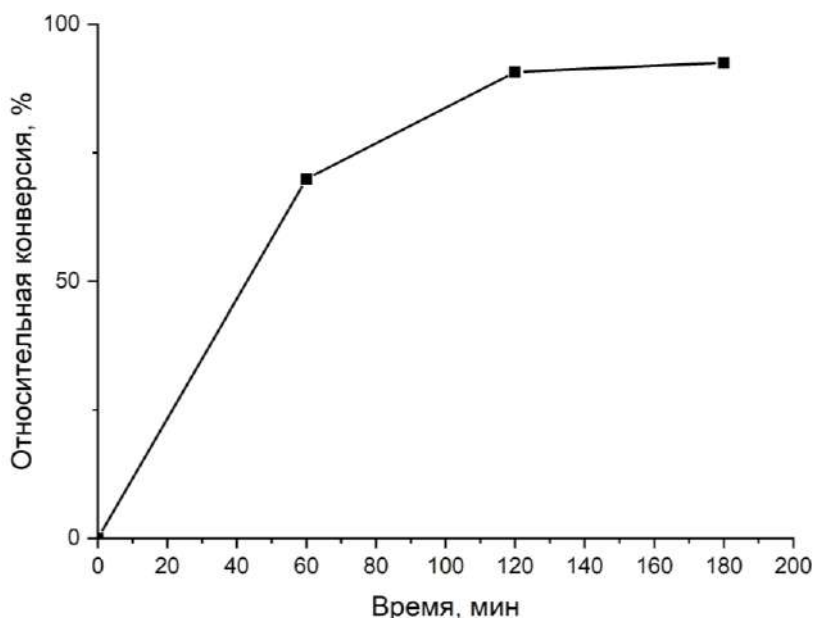


Рисунок 2.8. Относительное изменение конверсии **5a** (начальное соотношение спирта к эфиру в исходной смеси принято за 0%)

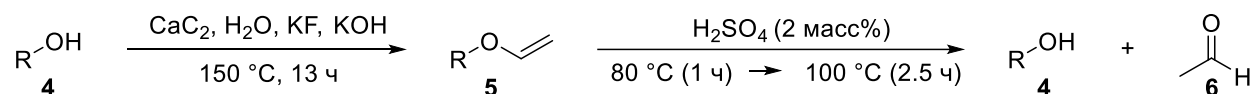
Для замыкания цикла получения **6** оставшуюся после гидролиза органическую часть реакционной смеси отделяли и винилировали новой порцией карбида кальция. Поскольку в конце гидролиза органический слой представлял собой исходный спирт, вторичное винилирование прошло успешно и приводило к аналогичному выходу **5a**. Впоследствии было протестировано замыкание цикла всей последовательности винилирования-девинилирования на

той же реакционной смеси. Спирт **4a** винилировали в основных условиях по разработанной методике; смесь фильтровали, промывали водой и девинилировали в кислых условиях с последующей отгонкой **6**. После этого смесь использовали во втором цикле винилирования-девинилирования. Общее количество **6**, собранного последовательно, было в два раза больше, чем за один цикл. Таким образом показана возможность использования спирта **4a** в циклическом получении ацетальдегида.

2.3.3.2. Использование различных спиртов в последовательности.

Для того, чтобы увеличить конверсию спирта и получить большее количество ацетальдегида, были исследованы другие спирты в последовательности реакции винилирования-девинилирования (таблица 2.8). В качестве субстратов был выбран ряд доступных спиртов различного строения, в том числе полиолов для получения большего количества **6** из того же количества моль спирта.

Таблица 2.8. Варьирование спиртов в последовательности реакций винилирования и последующего гидролиза продукта ^a



№	Спирт	Винилирование	Девинилирование	
		Конверсия 4 , масс%	Относительная конверсия 5 , масс%	Выход 6 , масс%
1	<i>изо</i> -Бутанол (4a)	79	100	79
2	<i>n</i> -Октанол (4b)	78	71	55
3	<i>n</i> -Деканол (4c)	56	43	24
4	<i>n</i> -Бутанол (4d)	61	85	52
5	<i>изо</i> -Амиловый спирт (4e)	85	84	71
6	Ментол (4f)	11	100	11
7	Бензиловый спирт (4g)	35	100	35
8	Этиленгликоль (4h)	- ^b	- ^c	3 ^d
9	1,10-декандиол (4i)	68	89	61 (23 ^d)
10	Глицерин (4j)	- ^b	- ^c	16 ^d

^a Расчет конверсии спирта в реакции винилирования и винилового эфира в реакции гидролиза проводился по ЯМР ¹H спектру, исходя из теоретического соотношения спирта к винилому эфиру с учетом избытка спирта и ацеталей, переводя молн% в масс%. Общий выход ацетальдегида указан перемножением выходов каждой из стадий. ^b Анализ спектров затруднен сложным составом продуктов схожего строения (схема 2.15). ^c В условиях реакции происходило частичное осмоление, поэтому конверсия винилового эфира в спирт не учитывалась для выхода ацетальдегида. ^d Препаративный выход.

Из данных таблицы видно, что при отсутствии растворителя лучше всего винилировались спирты алифатической структуры (**4a-4e**, **4i**), особенно содержащие разветвленный фрагмент (**4a** и **4e**). В случае с ментолом гидролиз проходил значительно хуже, предположительно из-за кристаллической структуры при комнатной температуре (остальные соединения – жидкости). В случае спирта **4g** также наблюдалась низкая конверсия при винилировании. Стоит отметить, что винилирование спирта **4h** и **4j** приводило к смеси продуктов сложного состава (схема 2.15), что затрудняло определение конверсии по методике, используемой для предыдущих соединений.

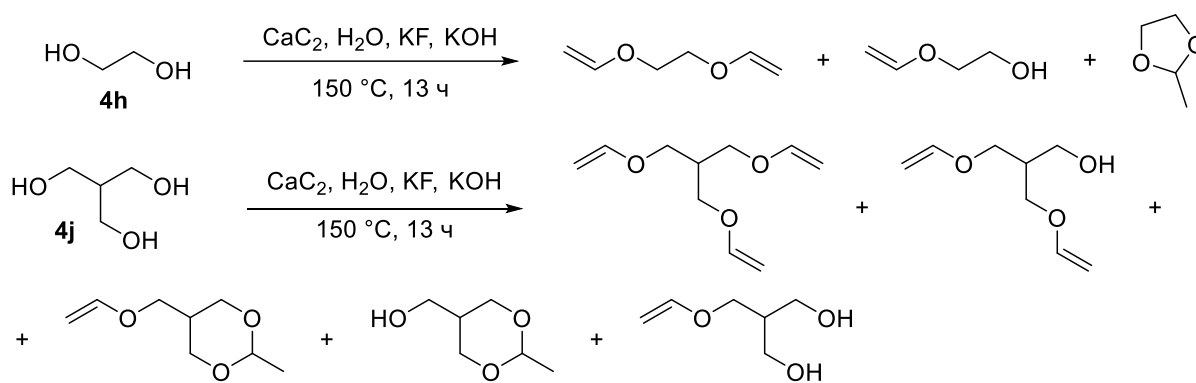


Схема 2.15. Продукты винилирования спиртов **4h** и **4j**

Гидролиз полученной после винилирования смеси проходил в большинстве случаев с высокими выходами, для некоторых соединений количественно (эксперименты 1, 6, 7). Замечено, что при использовании спиртов с длинной алифатической цепью (эксперименты 2 и 3) гидролиз протекал значительно хуже, по-видимому, из-за плохого смешения органического слоя с водой. Стоит отметить, что спирты **4h** и **4j**, напротив, хорошо растворимы в воде, что затрудняло их выделение из реакционной массы при винилировании и гидролизе. Кроме того, при гидролизе смесей, полученных винилированием данных спиртов, образовалось небольшое количество смол, что делало невозможным их полную рециркуляцию и определение конверсии при гидролизе способом, используемым для других соединений.

Сравнение общего выхода **6**, основываясь на двух стадиях, показало, что наилучшим субстратом для последовательности реакций винилирования-

девинилирования являлся спирт **4a** (выход **6** после двух стадий 79%), также могут быть использованы спирт **4e** (выход 71%) или **4i** (выход 61%).

2.3.3.3. Масштабирование. Имея большой реактор для винилирования, представляется возможность синтезировать большое количество винилового эфира. Однако в нашей лаборатории мы ограничены использованием реактора для работы под давлением объемом 50 мл. Поэтому, масштабируемость процедуры была показана только на гидролизе образующегося винилового эфира. Для этого был проведен гидролиз 1 моля (100 г) эфира **5a** по разработанной методике в установке для простой перегонки, указанной на рисунке 2.9. Большие загрузки значительно упрощали процедуру выделения и увеличивали количество собираемого продукта. Для более полного прохождения реакции ацетальдегид, собранный после первого получения и содержащий непрореагировавший виниловый эфир, повторно добавили к водному слою и повторили реакцию. После второго цикла было получено 43 г (97%) **6** с чистотой 99%. Учитывая отсутствие побочных продуктов, при необходимости выход можно повысить до количественного в промышленных условиях.

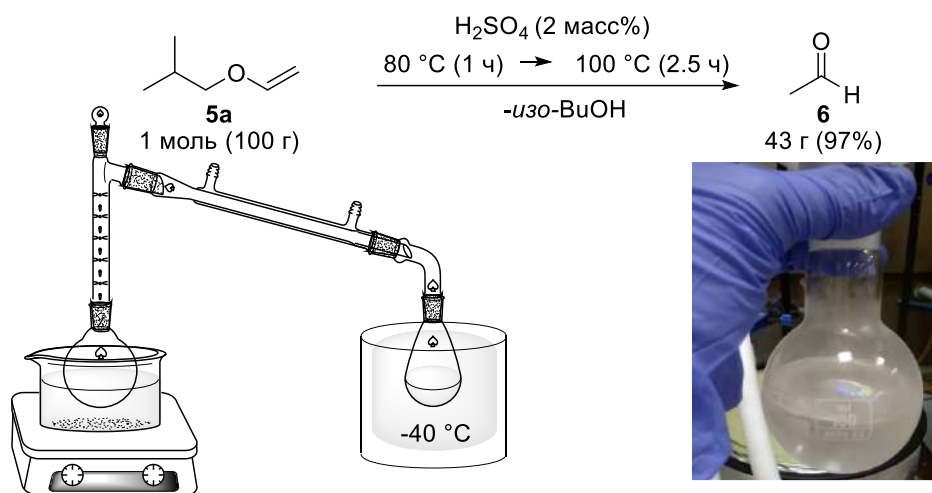


Рисунок 2.9. Схема установки для получения **6** в масштабе 1 моль

Таким образом, масштабировав гидролиз винилового эфира, удалось значительно увеличить препаративный выход ацетальдегида (97% в граммовой процедуре против 74% в экспериментах по оптимизации).

2.3.3.4. Общая последовательность с учетом неорганических реагентов. В предыдущих частях были подробно описаны процедуры винилирования и дэвинилирования с точки зрения рециркуляции спирта. В общем виде последовательность циклического получения ацетальдегида можно представить следующим образом (схема 2.16).

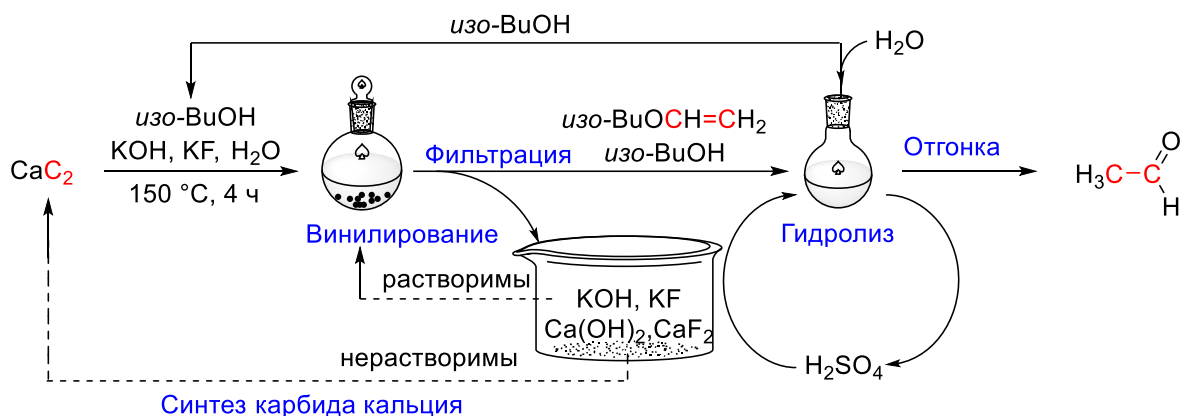


Схема 2.16. Общая процедура циклического получения ацетальдегида

Согласно схеме, карбид кальция, спирт, вода, щелочь и фторид калия взаимодействовали в одном реакторе с образованием винилового эфира. Полученную смесь спирта и винилового эфира после фильтрации и промывки от щелочи гидролизовали водой в присутствии серной кислоты с образованием исходного спирта и ацетальдегида. Ацетальдегид отгоняли из реактора во время реакции. В реакторе оставалась гетерогенная смесь, состоящая из водного раствора кислоты и чистого спирта, которые разделяли и использовали повторно на соответствующих стадиях.

Неорганические реагенты теоретически можно также регенерировать из осадка, образовавшегося на стадии винилирования. Согласно предложенной схеме 2.16, остаток после фильтрации и промывки водой, представлял собой две части: жидкую водную часть, содержащую щелочь и остатки непрореагировавшего фторида калия, и твердый остаток, нерастворимый в воде, представляющий собой смесь гидроксида кальция и фторида кальция, образующиеся при гидролизе карбида кальция [47]. Из жидкой части можно выпарить воду и сухие щелочь и фторид калия использовать снова на стадии

винилирования. Твердый остаток можно использовать для синтеза карбида кальция и регенерации фторида калия, согласно реакциям, представленным на схеме 2.17. В качестве источника углерода для синтеза CaC_2 может быть использована любая биомасса, уголь и даже отходы [121].

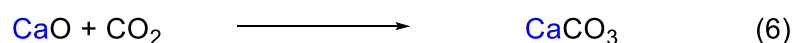
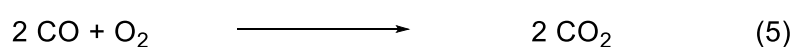
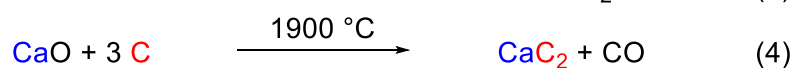
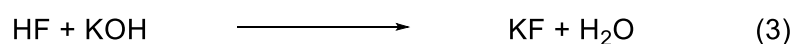
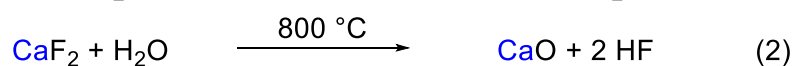
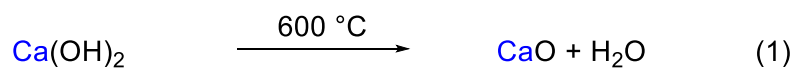


Схема 2.17. Последовательность реакций для регенерации KF и CaC_2

Таким образом, в данной части исследования был разработан полностью циклический способ получения ацетальдегида, основанный на последовательности реакций винилирования-девинилирования. К преимуществам предложенного метода можно отнести рециркуляцию процесса, доступность и дешевизну исходных материалов. Результаты, полученные в данной главе, были опубликованы в рецензируемом научном журнале [122].

2.4. Использование реакции нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену из карбида кальция для циклического получения полимеров

Разработанный способ циклического получения ацетальдегида подтолкнул нас к созданию другого циклического процесса, в основе которого лежит реакция нуклеофильного присоединения спиртов к ацетилену, – получению полимеров. В настоящее время большинство полимерных материалов получают из невозобновляемого сырья, основными из которых являются - этилен, пропилен и стирол, добываемых из нефти [123]. По сути, такие полимеры являются одноразовыми, поскольку после использования их сложно разложить на исходные мономеры, пригодные для повторной полимеризации. Так, по данным на 2015 год порядка 60% всех произведенных человечеством пластмасс выбрасываются и накапливаются в окружающей среде [124]. В связи с этим в последнее время стала особо актуальной проблема получения перерабатываемых полимерных материалов из возобновляемого сырья, о чем может свидетельствовать лавинообразный рост публикаций, посвященных данной теме.

Существует несколько подходов к получению возобновляемых полимеров, основным из которых является использование биомассы в качестве сырья для их получения [123]. Преимуществами использования биомассы являются ее доступность, дешевизна и, как уже было сказано ранее, возобновляемость. Биомасса может выступать в качестве источника мономеров, например, эвгенола, пинена, мирцена, лимонена. В этом случае в соединении уже содержится двойная связь или цикл, по которому в дальнейшем происходит полимеризация. Примерами таких реакций может служить полимеризация β -пинена [125], мирцена [126] и аллооцимена [127]. Однако, после использования данных полимеров остается проблема, связанная со сложностью переработки.

Другим направлением использования биомассы для получения полимеров является модификация ее компонентов, с целью получения мономеров с другими функциональными группами, по которым происходит дальнейшая

полимеризация. Примерами таких реакций может являться модификация лимонена с целью проведения дальнейшей полимеризации с раскрытием цикла [128], защита гидроксильной группы эвгенола [129] и модификация β -пинена и других терпенов с помощью тиолов [130] для дальнейшей полимеризации. При модификации природного соединения зачастую используются многостадийные синтезы и сложные реагенты, которые во многих случаях не являются возобновляемыми.

В данном разделе диссертации внимание уделено возобновляемости карбида кальция, как ключу к получению полимеров из возобновляемого сырья, в качестве которого также были использованы терпеновые спирты. В ходе исследований, представленных в данной подглаве, была поставлена цель разработать циклический метод получения полимеров из возобновляемого сырья, а следовательно, и материалов на их основе.

2.4.1. Получение мономеров на основе природных спиртов и карбида кальция

В качестве природных спиртов были выбраны доступные терпеновые спирты: ментол (**4f**), борнеол (**4k**), фенхол (**4l**); распространенные в парфюмерии природные спирты: цитронеллол (**4m**), яванол (**4n**), миртанол (**4o**) и розафен (**4p**), а также 5-ГМФ (**4q**) (рисунок 2.10).

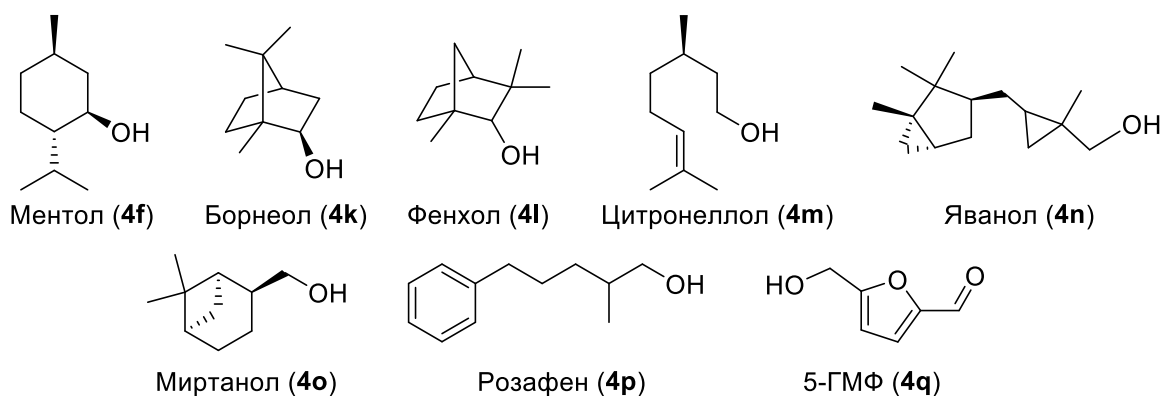


Рисунок 2.10. Природные спирты, выбранные для исследования

Для винилирования природных спиртов **4f**, **4k–4p** (схема 2.18) с помощью карбида кальция была использована методика, разработанная ранее в

нашей лаборатории [47]. Согласно данной методике, реакцию обычно проводят в пробирках для работы под давлением, используя загрузку карбида кальция 2 ммоль на пробирку объемом 8 мл. При этом реакцию присоединения ацетилена к спиртам зачастую проводят в суперосновной среде, в качестве которой для винилирования спиртов с использованием карбида кальция хорошо показала себя система ДМСО-КОН-КФ. Немного изменив соотношения реагентов относительно оригинальной методики и увеличив время реакции до 4–5 часов, удалось достигнуть высоких препаративных выходов образующихся виниловых эфиров (Таблица 2.9).

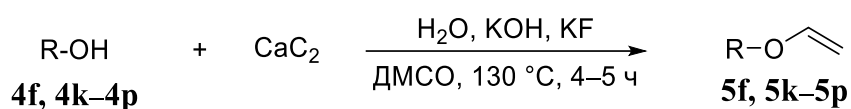


Схема 2.18. Винилирование природных спиртов **4f**, **4k-4p**

Таблица 2.9. Выходы виниловых эфиров **5f**, **5k-5p**

Виниловый эфир	Время реакции, ч	Препаративный выход, %
Ментола (5f)	5	87
Борнеола (5k)	4	75
Фенхола (5l)	4	92
Цитронеллола (5m)	4	93
Яванола (5n)	4	88
Миртанола (5o)	4	82
Розафена (5p)	5	88

Стоит отметить, что в довольно жестких условиях винилирования, двойная связь в структуре винилового эфира **5m** сохранялась (осмоления не наблюдалось), что подтверждалось данными ЯМР ^1H спектроскопии и высоким выходом продукта. Виниловый эфир **5n** был получен в виде смеси двух изомеров, с тем же соотношением, что и у исходного спирта **5**, что подтверждалось данными ГХ-МС и ЯМР ^1H спектроскопии. Структура всех полученных виниловых эфиров **5f**, **5k-5p** была подтверждена данными ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии.

При использовании данной методики для спирта **4q** оказалось, что в суперосновной среде данный спирт восстанавливался до 2,5-

ди(гидроксиметил)фурана (2,5-ДГМФ) (**4r**), который далее реагировал с образующимся из карбида кальция ацетиленом (схема 2.19). Согласно данным ЯМР ^1H и ГХ-МС, в условиях реакции образовывалась сложная смесь продуктов, в основном состоящая из спирта **4r** и его моно- и дивиниловых эфиров **5r**.

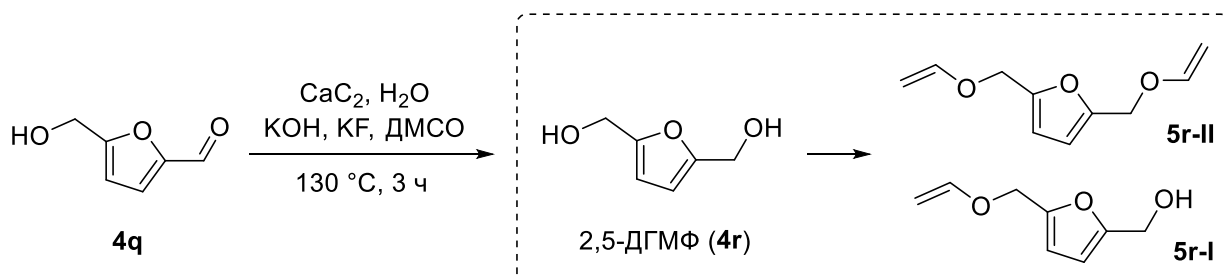


Схема 2.19. Превращения 5-ГМФ в условиях реакции винилирования

Анализ литературы показал, что восстановление соединения **4q** в **4r**, по-видимому, происходило по реакции Канниццаро, которая протекает в присутствии щелочи [131]. Оптимизация условий винилирования не привела к желаемому виниловому эфиру **5q**, однако открыла путь к ди- и моно-виниловым эфирам **5r**. Из-за большого числа побочных продуктов превращения спирта **4q** в суперосновных условиях, было решено получать спирт **4r** отдельно по известной методике [132]. Так, спирт **4r** был получен восстановлением в воде спирта **4q** с помощью NaBH_4 (схема 2.20). После экстракции и удаления растворителя выход продукта составил 69%.

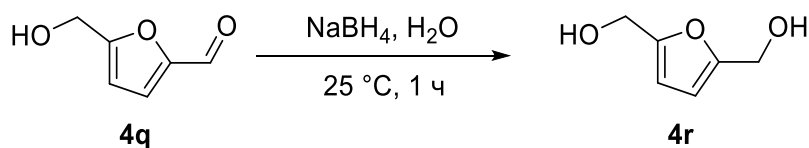


Схема 2.20. Получение диола **4r**

Получив спирт **4r**, была проведена оптимизация условий его винилирования (таблица 2.10). Поскольку сложно остановить реакцию на стадии образования моно-винилового эфира, основной целью стало получение дивинилового эфира **5r-II**.

Таблица 2.10. Оптимизация условий получения **5r-II**^a

№	Осно- вание	T, °C	t, ч	Соотно- шение CaC ₂ : 4r	Конвер- сия 4r , %	Селективность образования виниловых эфиров 5r , ^b %	Селектив- ность об- разования 5r-II , %	Выход 5r-II , %
1	КОН	100	1	4:1	98	61	53	52
2	<i>t</i> -BuOK	100	1	4:1	92	63	52	48
3	KF	100	1	4:1	39	100	17	7
4	KF, КОН	100	1	4:1	98	73	59	58
5	-	100	1	4:1	0	-	-	0
6	KF	130	1	4:1	94	91	61	57
7	KF	80	1	4:1	3	100	0	0
8	KF	25	1	4:1	0	-	-	-
9	KF	100	3	4:1	71	100	39	28
10	KF	100	6	4:1	97	93	73	71
11	KF	100	14	4:1	100	45	45	45
12	KF	100	6	5:1	100	66	66	66
13	KF	100	6	6:1	100	80	78	78

^a Селективность, конверсия и выход определены по ГХ-МС; ^b Селективность образования моно- и дивиниловых эфиров **5r**, %.

При использовании щелочи и *трет*-бутоксиды калия (эксперименты 1 и 2) достигалась высокая конверсия **4r**, однако селективность образования виниловых эфиров была невысокой (61–63%). В это же время, при использовании фторида калия (эксперимент 3) достигалась высокая селективность образования виниловых эфиров, но низкая конверсия исходного спирта. Для увеличения конверсии была использована смесь KF и КОН (эксперимент 4), однако селективность реакции в этой системе снизилась (до 73%), поэтому дальнейшие условия варьировались с использованием KF в качестве основания. Как и ожидалось, без основания (эксперимент 5) реакция не протекала.

Варьирование температурных условий (эксперименты 6–8) показало, что увеличение температуры до 130 °C приводило к образованию побочных продуктов, из-за чего снижалась селективность реакции (до 91%). В то же время, снижение температуры приводило к значительному падению скорости процесса (конверсия **4r** снижалась с 17% при 100 °C до 3% при 80 °C и до 0% при комнатной температуре, соответственно). Увеличение продолжительности реакции привело к увеличению конверсии (эксперименты 9–11), при этом

оптимальное соотношение конверсия-селективность достигалось при проведении реакции в течение 6 часов (эксперимент 10). Увеличение загрузки карбида кальция (эксперименты 12–13) привело к увеличению выхода дивинилового эфира **5r-II**. Таким образом, в оптимальных условиях проведения винилирования (эксперимент 13) (KF в качестве основания, соотношение CaC₂ к спирту **4r** составляло 6:1, 6 часов при 100 °С) был достигнут выход **5r-II** 78%.

Таким образом, был получен ряд виниловых эфиров природных спиртов с высокими выходами (75-93%). После получения все виниловые эфиры были очищены колоночной хроматографией, высушены над CaH₂ и перегнаны в вакууме с помощью системы «Kugelrohr» (вакуумная перегонка коротким путем) с целью удаления следов исходных спиртов и воды, ингибирующих катионную полимеризацию.

2.4.2. Получение полимеров на основе синтезированных виниловых эфиров

2.4.2.1. Линейные полимеры на основе моновиниловых эфиров терпеновых спиртов. После тщательной очистки виниловые эфиры природных спиртов были подвергнуты катионной полимеризации по стандартной процедуре с использованием эфирата трехфтористого бора в качестве инициатора (схема 2.21). Поскольку полимеризация чувствительна к следам воды и кислорода вся посуда (колбы Шленка, шприцы, якоря мешалок) была предварительно тщательно просушена в сушильном шкафу (110 °С), а также дополнительно прогрета феном в вакууме на линии Шленка, после чего заполнена аргоном. В реакции использовался предварительно осушенный и аргонированный толуол, который отбирался в токе аргона. Температура в ходе полимеризации поддерживалась с помощью криостата.

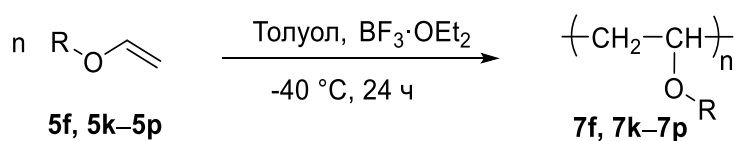
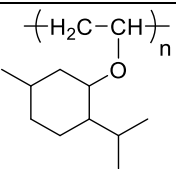
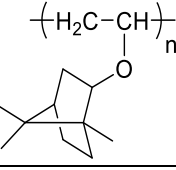
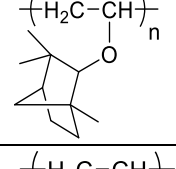
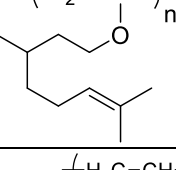
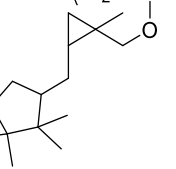
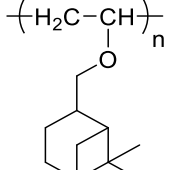
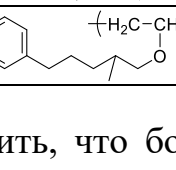


Схема 2.21. Полимеризация виниловых эфиров **5f, 5k-5p**

Виниловые эфиры **5f**, **5k–5p** были полимеризованы при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. После получения полимеры трижды пересаждали метанолом из раствора в хлороформе и сушили в вакуумной печи при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 48 часов. Выходы и характеристики полученных полимеров (агрегатное состояние и молекулярная масса) представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11. Характеристики полимеров **7f**, **7k–7p**

№	Полимер	Формула	Выход, %	Агрегатное состояние	Mn (г/моль)	Mw (г/моль)	D
1	Поливинил-ментол (7f)		76	Твердое вещество	5.04×10^4	8.50×10^4	1.69
2	Поливинил-борнеол (7k)		81	Твердое вещество	5.54×10^4	7.08×10^4	1.28
3	Поливинил-фенхол (7l)		74	Твердое вещество	1.29×10^4	2.57×10^4	1.98
4	Поливинил-цитронеллол (7m)		85	Вязкая жидкость	3.35×10^4	5.38×10^4	1.61
5	Поливинил-яванол (7n)		71	Твердое вещество	6.20×10^3	1.12×10^4	1.82
6	Поливинил-миртанол (7o)		82	Твердое вещество	2.10×10^4	4.3×10^4	2.02
7	Поливинил-розафен (7p)		72	Вязкая жидкость	5.01×10^4	6.28×10^4	1.25

Можно заметить, что большинство полученных полимеров представляли собой твердые вещества. Полимеры, содержащие алифатические группы без циклов (например **7m**, **7p**), представляли собой вязкие жидкости. Полученные полимеры были хорошо растворимы в органических растворителях, таких

как ТГФ и хлористый метилен, что позволило определить их молекулярные массы методом ГПХ. Молекулярная масса всех полимеров лежала в диапазоне $0.6\text{--}5.5 \times 10^4$ г/моль, а дисперсность (D) составляла 1.25–2.02.

Примечательно, что полимеры после выделения представляли собой исключительно продукты полимеризации по *O*-винильной группе. В спектрах ЯМР ^1H отсутствовали сигналы образования полимеров, полученных по другим двойным связям (полимер **7m**), а молекулярно-массовое распределение имело мономодальный характер. Также не наблюдалось продуктов раскрытия циклов или перегруппировок в условиях полимеризации.

Таким образом, была получена серия полимеров линейной структуры из моно-виниловых эфиров природных спиртов с выходами 71–85%.

2.4.2.2. Сетчатые полимеры на основе дивинилового эфира. Дивиниловый эфир **5r-II** также был подвергнут катионной полимеризации в тех же условиях, что были указаны выше для моно-виниловых эфиров. Оказалось, что эфир **5r-II** кристаллизовался при данной температуре и плохо вступал в дальнейшую полимеризацию, поэтому температура реакции была увеличена до -10 °С. В оптимизированных условиях реакции дивиниловый эфир превращался в сетчатый кросс-сшитый полимер **7r** с выходом 71% (схема 2.22).

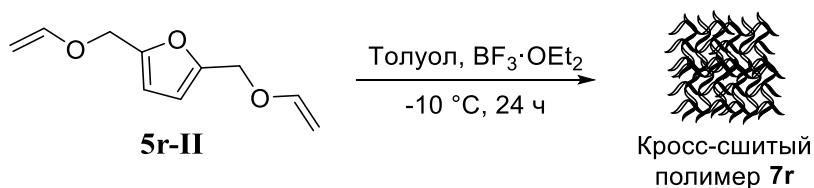


Схема 2.22. Полимеризация дивинилового эфира **5r-II**

Данный полимер оказался нерастворим в органических растворителях, что затрудняло его анализ методами ЯМР и ГПХ. Это свойство характерно для кросс-сшитых полимеров.

2.4.3. Термические свойства полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов

Для полимеров **7f**, **7k–7p** были определены границы температурной устойчивости полимера методом ТГА. Согласно данным ТГА (рисунок 2.11),

все синтезированные полимеры полностью разлагались при 450–500 °С (масса твердого остатка составляла 0.05–3.4%). Полимер **7f** начинал разлагаться при 300 °С (небольшое падение в массе до около 380 °С (до 5%) и резкое падение в массе после (99%)) и являлся одним из самых устойчивых полимеров, наравне с полимерами **7m**, **7n** и **7p**. Для этих полимеров также наблюдалось небольшое падение в массе до 300 °С (менее 3%) и резкое после 350 °С (**7m** и **7n**) и 370 °С (**7p**) (до 97–99%). Для полимера **7k** наблюдались две ступени разложения: первая при 170–220 °С (падение в массе 5%) и вторая после 400 °С (падение в массе 99%). Термическая стабильность полимера **7l** была самой низкой: до 170 °С полимер потерял в массе около 4%, затем при нагревании до 250 °С еще 5%, до 300 °С – суммарная потеря составила 15%, а затем после 320 °С наблюдалось резкое падение в массе до 99%. Полимер **7o** в свою очередь, по-видимому, из-за остатка растворителя, при нагревании до 120 °С потерял 5% массы, а значительное падение наблюдалось после 360 °С (до 99%). Таким образом, для большинства полимеров разложение начиналось при 120–299 °С с потерей массы 3–5 %, затем при более высокой температуре (после 320–400 °С) она достигала 97–99%.

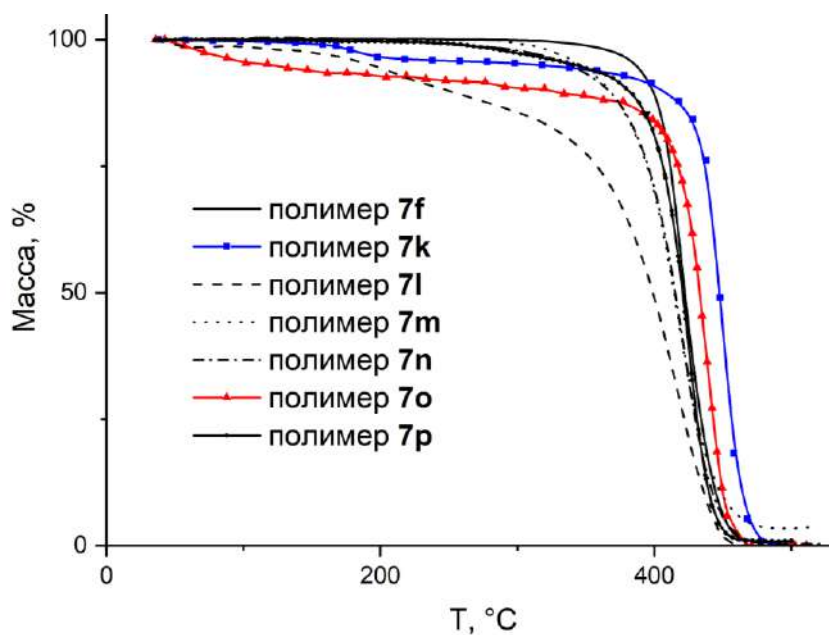


Рисунок 2.11. Графики ТГА для полимеров **7f**, **7k–7p**

Интересной особенностью полученных полимеров являлась их термопластичность, что является характерной чертой полимеров с полиэтиленовой цепью. Возможность повторного размягчения-затвердевания была изучена на примере полимера **7o** с температурой формования около 120 °С. Выбранный полимер был нагрет до указанной температуры, после чего он размягчался и ему придавали различные формы, показанные на рисунке 2.12.

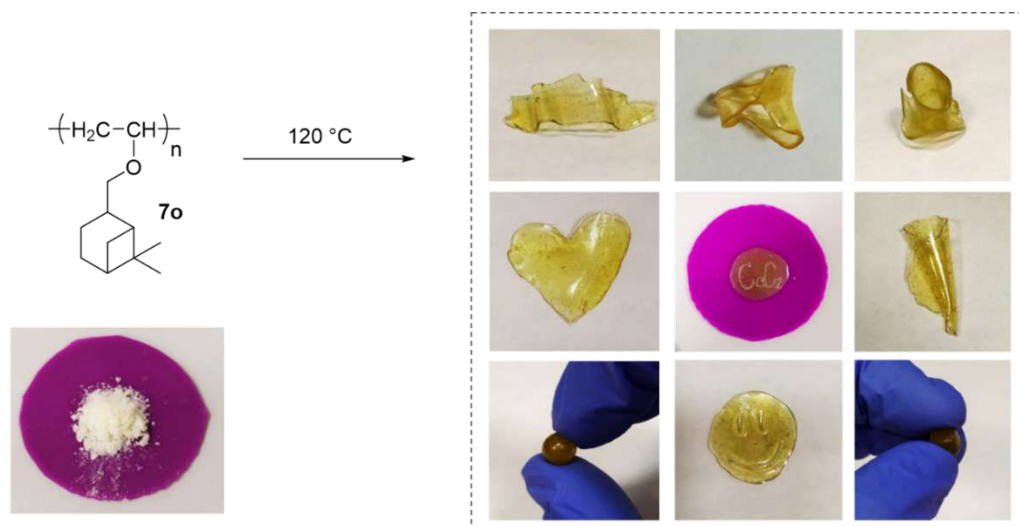


Рисунок 2.12. Термопластичные свойства полимера **7o**

После охлаждения полимер застывал, сохраняя форму. Данная процедура была проделана многократно (до 10 раз), после чего полимер был проанализирован с помощью ГПХ с целью определения его молекулярной массы. Оказалось, что молекулярно-массовое распределение осталось практически тем же, из чего можно сделать вывод о возможности многократного температурного воздействия на полимер без разрушения его структуры. Данное свойство послужило основой для дальнейшего исследования ряда полимеров в качестве филаментов для 3D-печати (см. главу 2.4.6).

Таким образом, было показано, что некоторые из синтезированных полимеров обладают термопластичными свойствами. Большинство синтезированных полимеров были устойчивы до 300 °С и полностью разлагались при 450–500 °С. Для возможности переработки данных полимеров в дальнейшем были изучены продукты их разложения.

2.4.4. Пиролиз полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов

Для установления продуктов разложения полимеров **7f**, **7k–7p** при нагревании свыше 300 °С был проведен пиролиз самих полимеров **7f**, **7k–7p**, а также соответствующих им спиртов **4f**, **4k–4p** и виниловых эфиров **5f**, **5k–5p**. Пиролиз был выполнен в атмосфере аргона на специальной пиролитической установке, соединенной с ГХ-МС анализатором, используемым для идентификации продуктов пиролиза.

Терпеновые спирты, в частности, **4f**, **4l**, **4p**, оказались устойчивы к пиролизу при 300 °С (таблица 2.12). Спирты **4k** и **4n** лишь незначительно разложились. Однако, при пиролизе **4m** и особенно **4o** при 300 °С наблюдалось большое количество продуктов, в случае с **4m** основным все равно оставался исходный спирт, а в случае с **4o** основным являлось соединение, строение которого установить не удалось (содержание – 40%).

Таблица 2.12. Продукты пиролиза спиртов при 300 °С

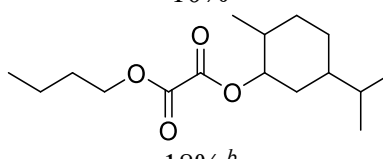
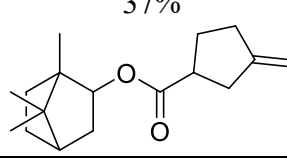
Спирт	Содержание спирта, %	Другие продукты пиролиза ^a
4f	100	-
4k	94	5% (<i>изо</i> -борнеол)
4l	100	-
4m	63	8% ^b
4n	97	-
4o	16	12 % (глицерилтрикаприлат), 40% ^b
4p	100	-

^a Приведены продукты, содержание которых в смеси более 5%. ^b Идентифицировать продукт не удалось.

Виниловые эфиры терпеновых спиртов, напротив, оказались неустойчивы в условиях пиролиза при 300 °С, о чем свидетельствует большое количество продуктов пиролиза и, в большинстве случаев, полное отсутствие исходного винилового эфира (таблица 2.13). Основным продуктом пиролиза **5f** и **5p** являлся сквален, также с более низкой концентрацией наблюдалось образование глицерилтрикаприлата и соответствующего спирта. В случае с **5k** и **5m** основным продуктом являлся спирт: *изо*-борнеол и цитронеллол

соответственно; побочным продуктом, как и для соединений **5n** и **5o**, являлся соответствующий ацетат, также оставался исходный виниловый эфир. Для всех виниловых эфиров наблюдались свои побочные продукты, содержание которых в основном было меньше.

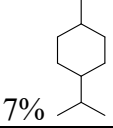
Таблица 2.13. Продукты пиролиза виниловых эфиров при 300 °С

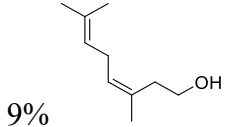
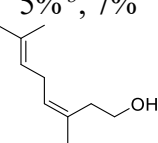
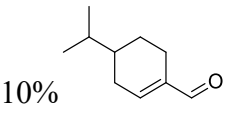
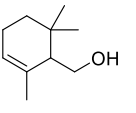
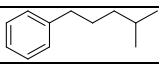
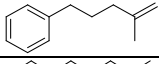
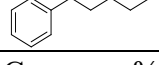
Виниловый эфир	Содержание в смеси после пиролиза, %					
	Спирт	В.Э.	Ацетат	Глицерилтрикаприлат	Сква-лен	Другое ^a
5f	6	-	-	27	26	<div style="text-align: center;">  <p>10% 18%^b</p> </div>
5k	4 + 41 (изо-борнеол)	-	8	-	-	9% ^b , 5% (кетон)
5m	41	-	12	-	-	12% (формиат)
5n	17	26	47	-	-	-
5o	21	16	9	-	-	<div style="text-align: center;">  <p>37%</p> </div>
5p	4	-	-	6	77	-

^a Приведены продукты, содержание которых в смеси более 5%. ^b Идентифицировать продукт не удалось.

Основываясь на данных ТГА, для пиролиза полимеров были выбраны следующие температуры пиролиза: 300, 350, 400 и 450 °С. Также был выполнен пиролиз в трубчатой печи некоторых полимеров (**7f**, **7k** и **7o**). В зависимости от используемой температуры состав продуктов пиролиза полимеров изменялся (таблица 2.14).

Таблица 2.14. Продукты пиролиза полимеров **7f**, **7k–7p** при 300–450 °С

Основные продукты	Т, °С				Пиролиз в трубке
	300	350	400	450	
7f					
Спирт, %	73	87	73	57	73
Кетон, %	1	8	20	21	10
Сквален, %	26	3	8	2	-
Другое ^a	-	-	-	 7%	16% ^b
7k					
Спирт, %	4	4	15	37	36
Кетон, %	5	21	47	59	47
Толуол, %	84	62	26	1	16
Сквален, %	4	11	-	2	-
Другое ^a	3% (камфен)	-	12% ^b	-	-
7l					
Спирт, %	пиролиз не идет	пиролиз не идет	25	26	-
Кетон, %			44	52	-
Ацетальдегид, %			20	-	-
Другое ^a			-	-	-
7m					
Спирт, %	76	66	52	49	-
Альдегид, %	10	27	35	32	-
Сквален, %	7	3	5	-	-
Другое ^a	8% ^b	-	-	-	-
7n					
Спирт, %	86	59	62	56	-

Альдегид, %	3	8	12	13	-
Толуол, %	2	1	-	-	-
Сквален, %	4	7	-	-	-
Другое ^a	-	12% ^b	 9%	 5% ^b , 7%	-
7o					
Спирт, %	67	67	45	28	54
Альдегид, %	2	21	13	9	4
Толуол, %	21	-	10	10	-
Другое ^a	-	 10%	-	-	 17%
7p					
Спирт, %	56	48	48	37	-
Альдегид, %	44	37	35	39	-
	-	7	11	14	-
	-	2	4	7	-
	-	-	1	3	-
Сквален, %	-	3	-	-	-
Другое ^a	-	-	-	-	-

^a Приведены продукты, содержание которых в смеси более 5%. ^b Идентифицировать продукт не удалось.

В случае пиролиза полимера **7f** основными продуктами являлись ментол, ментон и сквален (схема 2.23), причем содержание спирта и сквалена падало с ростом температуры, в то время как кетона – увеличивалось. При пиролизе в трубке основным продуктом являлся также спирт (73%), что подтверждалось данными ЯМР ^1H спектроскопии.

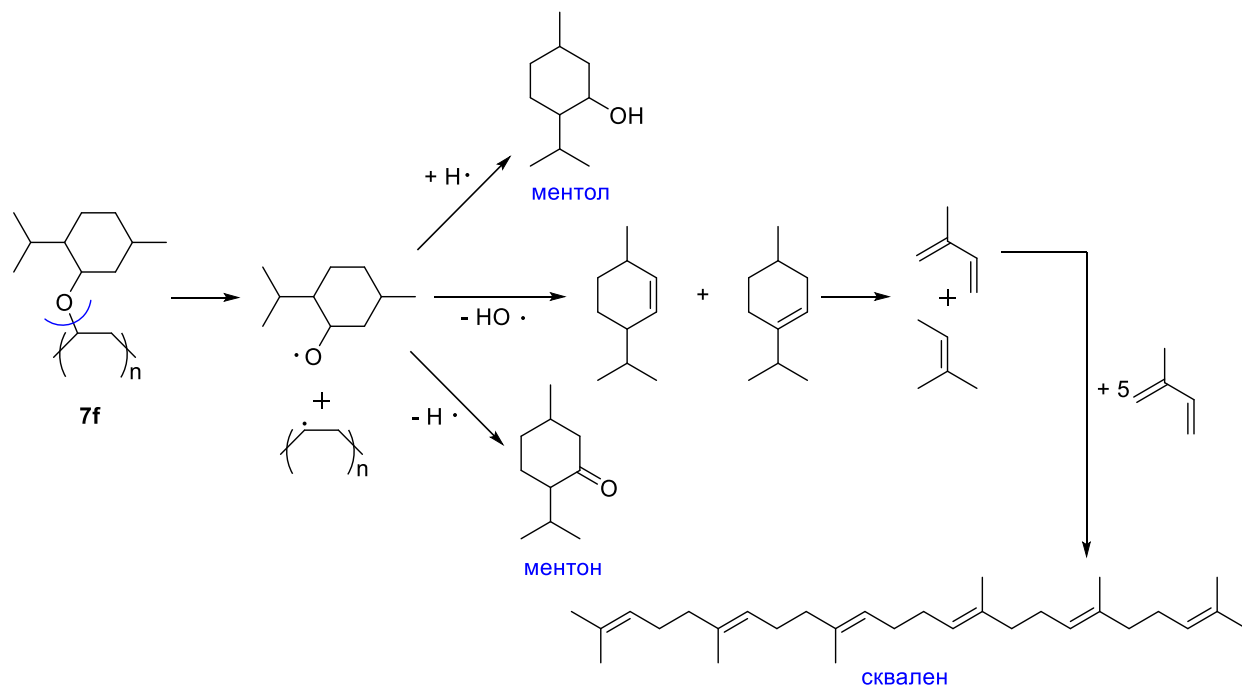


Схема 2.23. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7f**

Основными продуктами пиролиза полимера **7k** являлись борнеол, камфора и толуол (схема 2.24). Возможно, толуол содержался в полимере изначально, поскольку являлся растворителем при проведении полимеризации. Можно заметить, что при увеличении температуры пиролиза содержание толуола в смеси падало, а борнеола и камфоры увеличивалось. Это может быть связано с тем, что при низких температурах пиролиз только начинался и значительный вклад вносило испарение толуола, который мог содержаться в начальном полимере. Пиролиз в трубке приводил в основном к спирту и кетону, в ЯМР ^1H и ^{13}C спектрах наблюдались в основном сигналы спирта, а сигналы толуола отсутствовали.

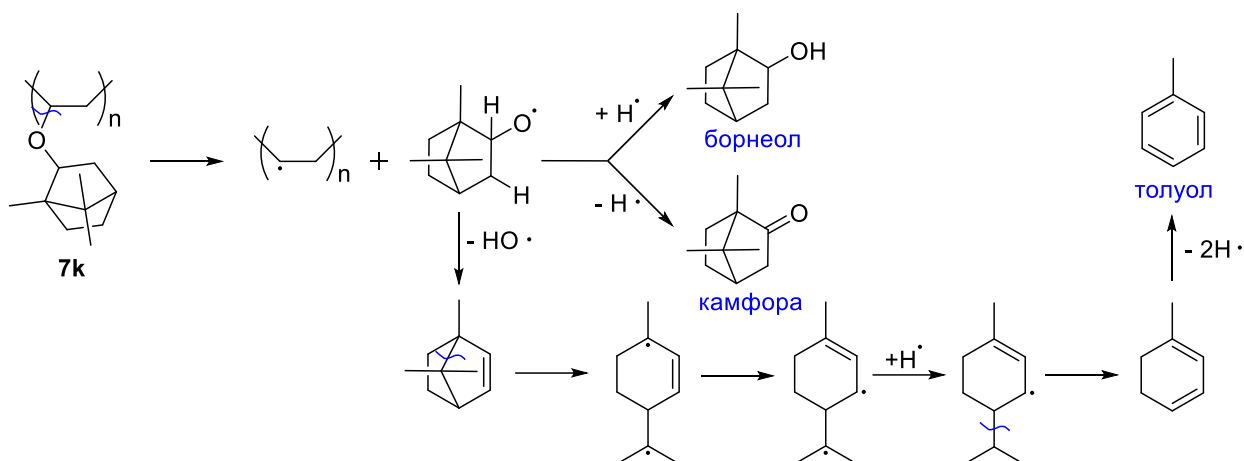


Схема 2.24. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7k**

При пиролизе полимера **7l**, в отличие от остальных полимеров, наблюдалось образование ацетальдегида при 350 °С, при более низких температурах пиролиз не проходил. При увеличении температуры свыше 400 °С пиролиз приводил в основном к фенхолу и фенхону (схема 2.25), с увеличением температуры содержание обоих продуктов значительно увеличивалось.

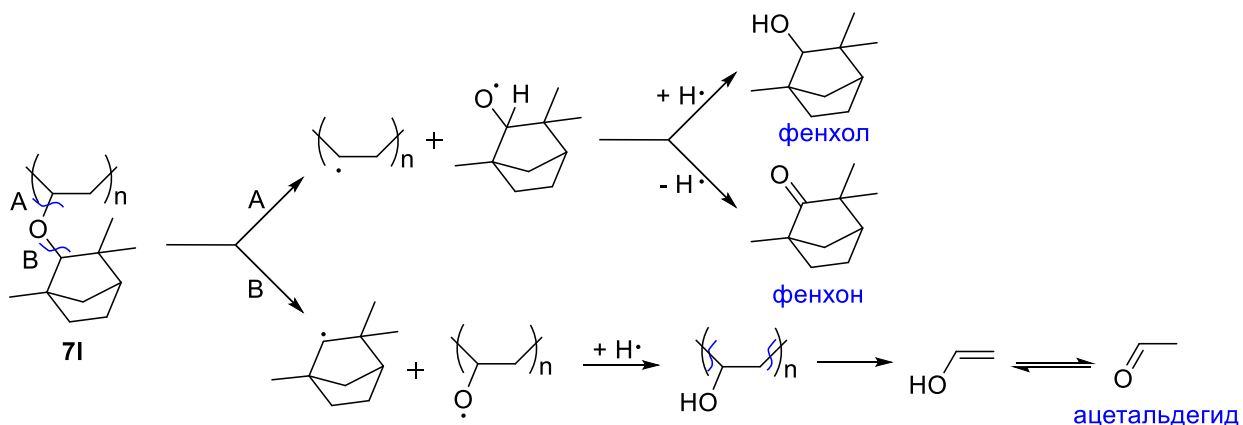


Схема 2.25. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7l**

Пиролиз полимера **7m** приводил к меньшему числу основных продуктов – цитронеллолу и цитронеллалу (схема 2.26), при этом содержание спирта падало с ростом температуры, а альдегида – увеличивалось. Также наблюдалось образование небольшого количества сквалена.

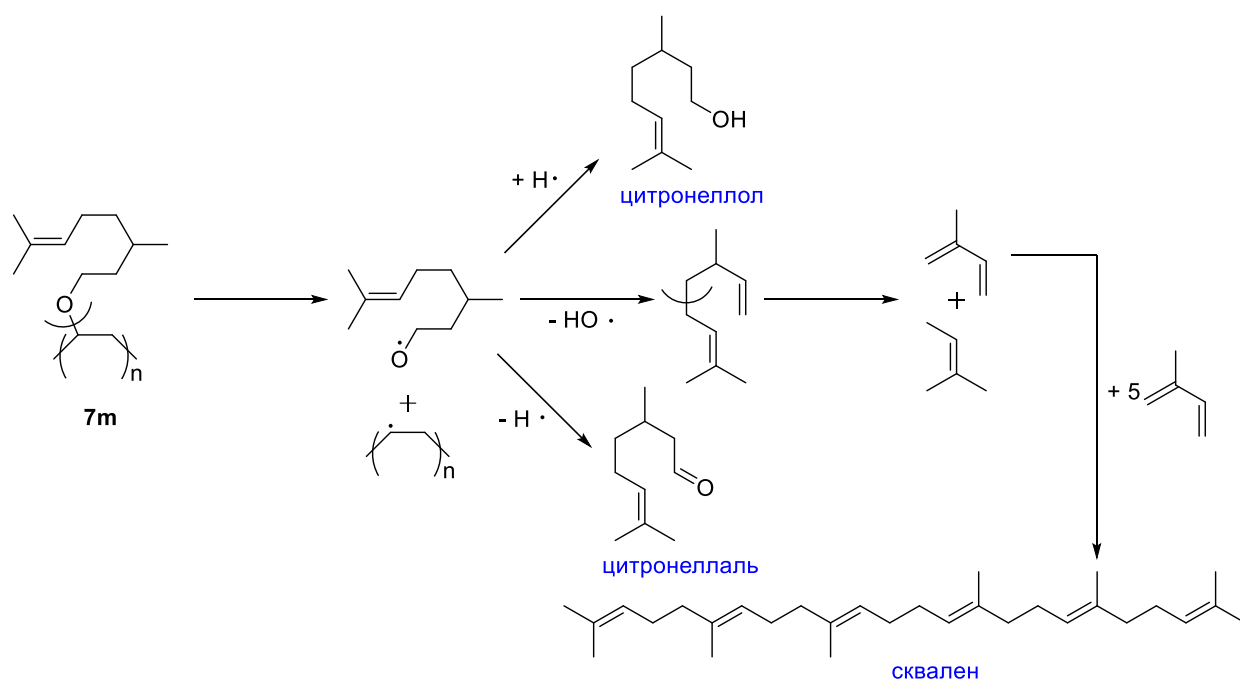


Схема 2.26. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7m**

Пиролиз полимера **7n** приводил в основном к яванолу (схема 2.27), содержание альдегида и других продуктов было значительно меньше.

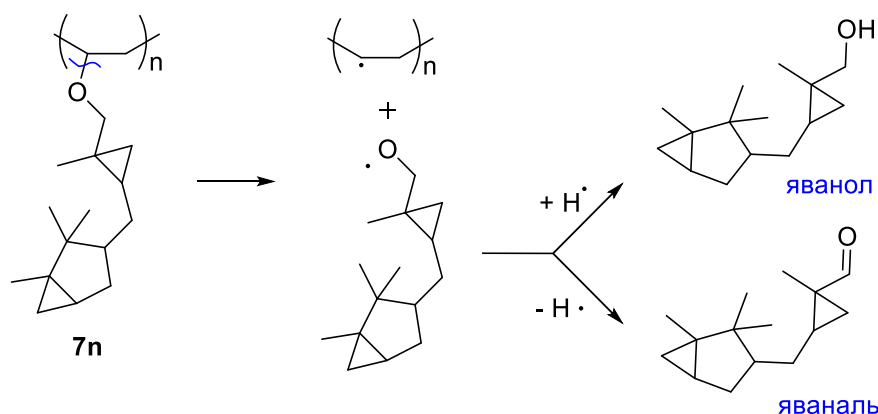


Схема 2.27. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7n**

При пиролизе полимера **7o** основными продуктами являлись миртанол, миртаналь и толуол (схема 2.28). Толуол, также как и в случае с полимером **7k**, мог находиться в полимере изначально после полимеризации и не являться продуктом пиролиза. Содержание спирта, альдегида и толуола падало с увеличением температуры, при этом росло количество побочных продуктов (в масс-спектрах наблюдалось большое количество пиков с площадью менее 5%). Пиролиз в трубке приводил в основном к миртанолу (53%).

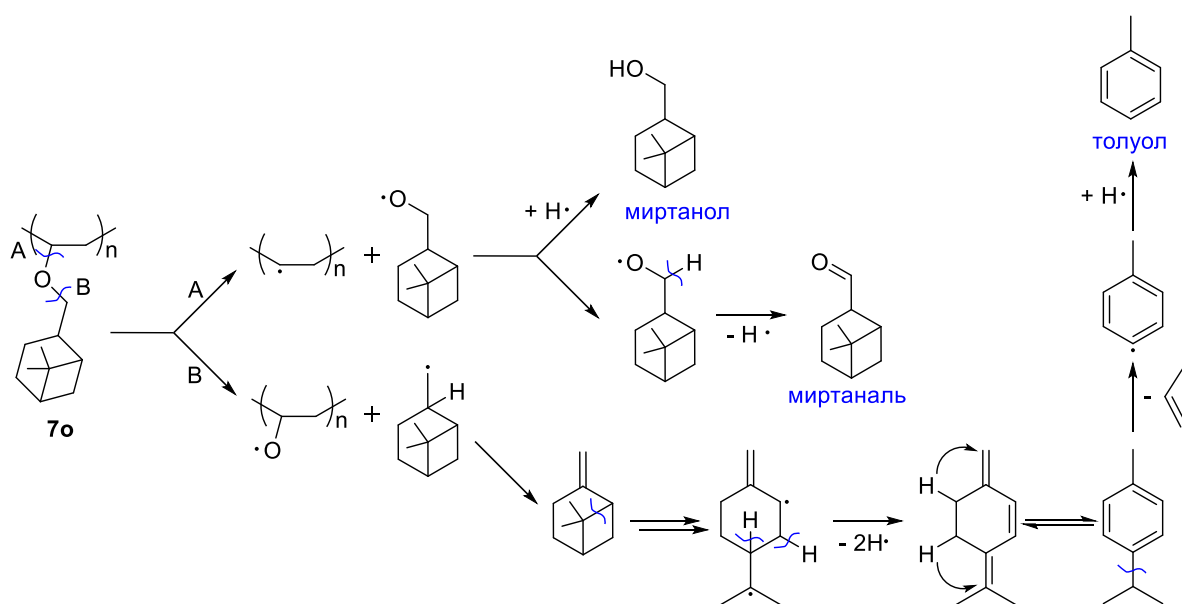


Схема 2.28. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7o**

При пиролизе полимера **7p** наблюдалось образование розафена и соответствующего ему карбонильного соединения (схема 2.29). При увеличении температуры пиролиза содержание спирта и альдегида снижалось, при этом увеличивалось содержание побочных продуктов.

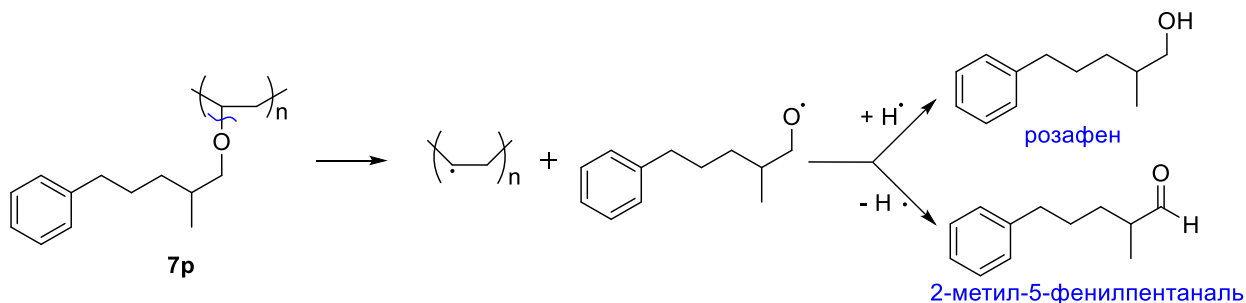


Схема 2.29. Предполагаемый механизм пиролиза полимера **7p**

Таким образом, основными продуктами пиролиза полимеров **7f**, **7k–7p** являлись исходный спирт и соответствующие ему альдегид или кетон в зависимости от того первичный спирт или вторичный (схема 2.30). Во многих случаях образовывались также сквален или толуол (мог присутствовать в полимере изначально). Можно заметить, что для полимеров **7f**, **7m–7o** преимущественно образовывался спирт, а для **7k** и **7l** – кетон (таблица 2.15). При этом соотношение спирт–карбонильное соединение, а также их суммарное содержание сильно зависело от температуры пиролиза.

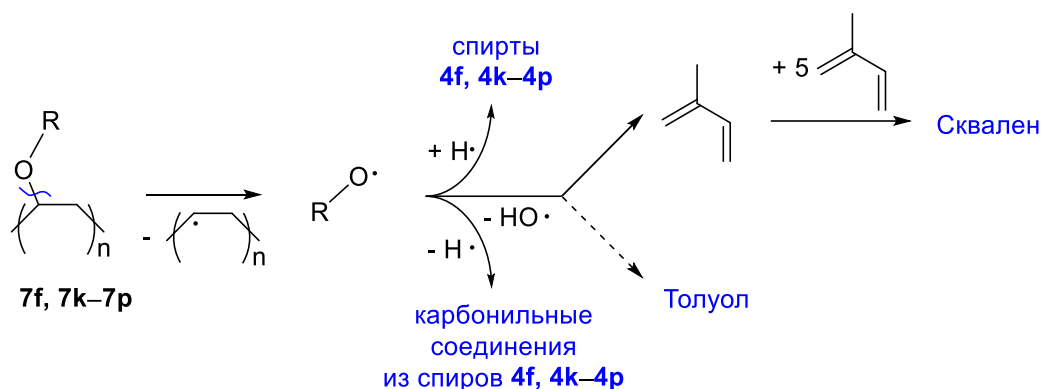


Схема 2.30. Основные продукты пиролиза полимеров 7f, 7k-7p

Таблица 2.15. Основные продукты пиролиза при различных температурах синтезированных полимеров

Полимер	T, °C	Спирт, %	Карбонильное соединение, %	Суммарное содержание спирта и карбонильного соединения, % ^b
7f	300	67	2	69
	350	80	12	92
	400	73	20	93
	450	57	21	78
7k	300	4	5	9
	350	4	6	10
	400	15	47	62
	450	37	59	96
7l	350	5	17	22
	400	17	60	77
	450	26	52	78
7m	300	76	6	82
	350	66	27	93
	400	52	35	87
	450	49	32	81
7n	300	86	3	89
	350	59	8	67
	400	62	12	74
	450	56	13	69
7o	300	64	4	68
	350	67	21	88
	400	45	13	58
	450	38	9	47
7p	300	56	44	100
	350	48	37	85
	400	48	35	83
	450	37	39	76

Поскольку реакция в пиролизной установке проводится на малых количествах (несколько мг), в работе также был проведен пиролиз полученных

полимеров на больших объемах (20-100 мг) в кварцевой трубке. Трубка была соединена последовательно с ловушками, в которые улавливались продукты пиролиза. Трубку помещали в предварительно разогретую до 750 °С трубчатую печь, а продукты реакции анализировали с помощью ЯМР ¹H и ГХ-МС. Для пиролиза в трубке были выбраны полимеры **7f**, **7k** и **7o**. Продукты реакции представлены в таблице 2.16.

Таблица 2.16. Продукты пиролиза выбранных полимеров в трубчатой печи согласно данным ГХ-МС

Полимер	Спирт, %	Карбонильное соединение, %	Суммарное содержание спирта и карбонильного соединения, %
7f	73	10	83
7k	36	47	83
7o	53	4	57

Несмотря на то, что суммарное содержание карбонильного соединения и спирта при пиролизе в трубке оказалось несколько ниже, чем в пиролитической установке (возможно из-за более высокой температуры в печи), нам удалось выделить данную смесь. В дальнейшем также был проведен эксперимент с большим количеством полимера **7f** при более низкой температуре (450 °С), в котором удалось получить смесь ментола и ментона с препаративным выходом в 76%. Тем самым было подтверждено образование исходных спиртов и соответствующих им карбонильных соединений в ходе пиролиза синтезированных полимеров.

Таким образом, было показано, что основными продуктами пиролиза полимеров **7f**, **7k–7p** являлись соответствующие исходные терпеновые спирты и их карбонильные соединения. Суммарное содержание спирта и карбонильного соединения в смеси после пиролиза составляло от 78 до 100 % согласно ГХ-МС. Найденные закономерности позволяют создать замкнутый цикл получения и разложения полимеров, основанный на терпеновом спирте.

2.4.5. Переработка полимеров на основе виниловых эфиров терпеновых спиртов

Заключительным этапом данной части работы было возвращение исходных спиртов обратно в цикл получения полимеров. Для того, чтобы вернуть большее количество спирта в систему, можно восстановить полученную смесь карбонильного соединения и спирта до чистого спирта. Для подтверждения этой гипотезы в работе была использована стандартная процедура восстановления спиртов боргидридом натрия. После отработки процедуры восстановления на чистой камфоре, условия были перенесены на смесь камфоры и борнеола, а затем и на смесь, полученную после пиролиза полимера **7к**. Так, удалось успешно восстановить смесь, полученную после пиролиза полимера **7к**, до исходного спирта, используемого в получении того же полимера.

Для того, чтобы подтвердить возможность переработки синтезированных полимеров, был проведен полный цикл синтеза, разложения и повторного синтеза полимеров на примере полимера **7f** (схема 2.31).

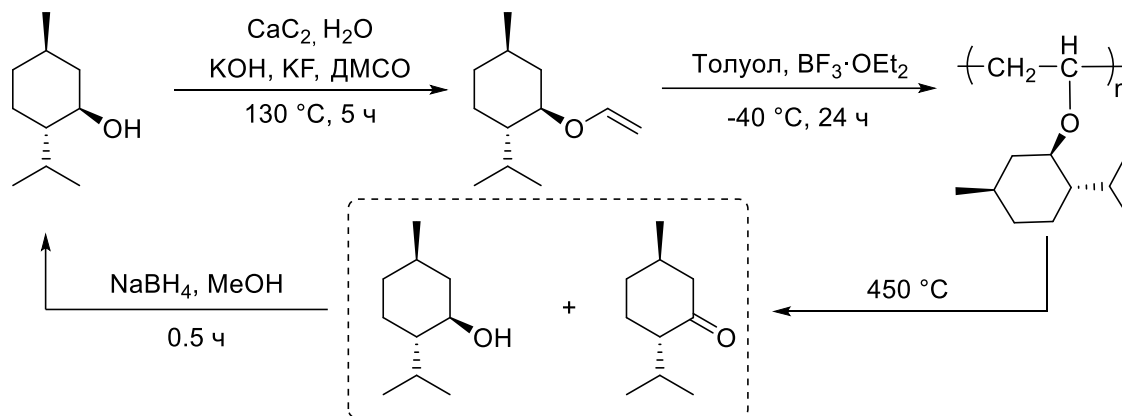


Схема 2.31. Полный цикл переработки полимера на примере **7f**

На начальном этапе был получен виниловый эфир **5f** с выходом после очистки и перегонки – 87%. Затем полученный виниловый эфир полимеризовали, после переосаждения и сушки выход полимера **7f** составил 76%. Полученный полимер подвергли пиролизу в кварцевой трубке при $450\text{ }^\circ\text{C}$, после чего собрали жидкую фракцию, представляющую собой в основном смесь ментола и ментона (выход смеси 76%). Далее полученную смесь восстановили

боргидридом натрия и получили ментол с препаративным выходом в 98%. Так, спирт **4f** был возвращен в цикл полимеризации. После проведения повторного винилирования полученного ментола и дальнейшей полимеризации удалось повторно получить полимер **7f** с такими же характеристиками.

Таким образом, была показана возможность пиролиза полимера до исходного спирта и карбонильного соединения. Восстановление данной смеси открыло путь к повторному получению полимера с тем же характеристиками, что и изначальный. Весь путь так называемой «циклической сборки-разборки» синтезированных полимеров был продемонстрирован на примере полимера на основе ментола.

2.4.6. Использование полученных полимеров для создания материала для 3D-печати

Поскольку некоторые из полученных полимеров помимо возможности переработки оказались также термопластичными, была исследована возможность их применения для создания материала для изготовления объектов. В качестве способа создания объектов была выбрана 3D-печать, так как данный метод позволяет создавать сложные объекты без отходов, которые сопровождают методы, основанные на удалении лишнего материала (субтрактивные методы). Для создания объектов с помощью 3D-печати используют различные технологии, одной из которых является моделирование методом наплавления (англ. fused deposition modeling, FDM). В данной технологии материал в виде филамента (нити определенного диаметра, часто 1.75 мм) подается в разогретое сопло 3D-принтера, где размягчается и наносится слой за слоем на поверхность печатного стола, тем самым создавая предварительно смоделированный объект. Несмотря на то, что данная технология сейчас активно развивается, промышленных филаментов, удовлетворяющим принципам «устойчивого развития», а именно использование возобновляемого сырья и возможность переработки, насчитываются единицы. Поэтому полученные в данной диссертационной работе полимеры потенциально могли бы использоваться в качестве экологичного филамента.

Для вытягивания филамента для 3D-печати можно использовать одношнековый экструдер подходящего диаметра. При этом необходимо помимо оптимальных температурных условий создавать внутреннее давление за счет избытка подаваемого материала. В нашей лаборатории предыдущие эксперименты показали, что оптимальной является загрузка 15–20 г полимерного материала для вытягивания прутка диаметром 1.75 мм. Поскольку имеющиеся методики полимеризации и винилирования, в том числе, используемые в данной работе, не рассчитаны на получение такого количества продукта, для создания филамента из синтезированных полимеров в первую очередь решалась задача масштабирования синтеза полимеров и виниловых эфиров.

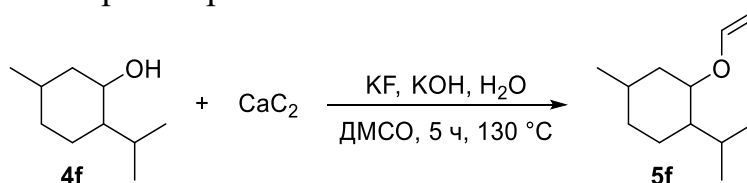
2.4.6.1. Оптимизация получения виниловых эфиров на большие объемы. Для получения филамента были выбраны 3 наиболее доступных твердых термопластичных полимера **7f**, **7k**, **7l**, полученных выше. Для оптимизации масштабирования винилирования был выбран доступный спирт **4f**.

Среди работ, использующих карбид кальция в синтезе виниловых эфиров терпеновых спиртов, можно выделить 3 основных подхода. Первый – проведение реакции в стеклянной пробирке для работы под давлением. Данный подход является наиболее используемым в лабораторной практике и хорошо зарекомендовал себя для проведения реакций на 1 ммоль спирта (для пробирок на 8 мл при загрузке карбида 128 мг). Также в лаборатории использовалась методика для самодельного стеклянного реактора объемом 50 мл, сделанного из пробирки для работы под давлением на 15 мл. В данной методике загрузка спирта составила 8 ммоль при загрузке карбида 1.5 г. Однако данные реакторы не выдерживали загрузку карбида более 1.5–2 г, в связи с чем дальнейшее масштабирование возможно только с помощью увеличения количеств параллельных синтезов. Также такой подход сопровождается большим расходом растворителей, используемых при экстракции и очистке винилового эфира. Другой вариант проведения реакции заключается в проведении реакции с помощью специальных картриджей [133]. Однако в случае использования ментола при винилировании конверсия составила всего 22%, по-видимому, из-за отсутствия

герметичности системы и как следствие удаления ацетилен из зоны реакции и отсутствия давления в системе. Третий вариант – это проведение реакции без добавления растворителя в стальном реакторе для работы под давлением (подход, использованный в синтезе ацетальдегида, описанный в главе 2.3). В данном случае отсутствовала суперосновная среда (для которой в качестве растворителя обычно используют ДМСО или ДМФА). В случае использования ментола в данной системе его конверсия также была довольно низкой (10%). Основываясь на преимуществах и недостатках каждого из методов, было решено разработать более универсальную методику получения виниловых эфиров на большие количества с меньшим расходом растворителей.

При оптимизации масштабирования синтеза виниловых эфиров (таблица 2.17) во избежание создания слишком высокого давления в системе реакцию проводили в стальном реакторе для работы под давлением на 60 мл, снабженном барометром. За основу были выбраны условия, используемые в реакции на 1.2 г ментола в самодельной колбе для работы под давлением.

Таблица 2.17. Оптимизация условий проведения реакции винилирования ментола в стальном реакторе ^a



№	4f, г (ммоль)	CaC ₂ , ^b г (ммоль)	Мольное соотношение 4f : CaC ₂ : KF : KOH : H ₂ O	Конверсия, ^c молн%
1	1.2 (7.8)	1.5 (23)	1 : 3 : 1.2 : 1.1 : 6	55
2	4.5 (29)	5.8 (90)	1 : 3 : 1.2 : 1.1 : 6	68
3	4.5 (29)	5.8 (90)	1 : 3 : 2.4 : 1.1 : 7	40
4	4.5 (29)	4.8 (75)	1 : 2.5 : 2.4 : 1.1 : 7	59
5	4.5 (29)	3.8 (58)	1 : 2 : 1.2 : 1.1 : 4.7	63
6 ^d	4.5 (29)	3.8 (58)	1 : 2 : 1.2 : 1.1 : 4.7	68
7 ^e	4.5 (29)	3.8 (58)	1 : 2 : 1.2 : 1.1 : 4.7	69

^a Процедура проведения реакции: в реактор загружали KF, CaC₂, ментол, KOH, 30 мл ДМСО и аккуратно добавляли воду. Реакционную массу перемешивали в течение 3 ч при 130 °С. ^b Указана загрузка чистого карбида кальция, исходя из чистоты карбида в 75%. ^c Конверсия определена по спектру ЯМР ¹H по соотношению сигналов винилового эфира и спирта. ^d Время реакции было увеличено до 20 ч. ^e Реакцию проводили в коммерчески доступной колбе для работы под давлением на 100 мл.

В начальных условиях проведения реакции в стальном реакторе (эксперимент 1) конверсия ментола составила 55%. Для снижения расхода реагентов, используемых при выделении, была увеличена загрузка спирта до 4.5 г и пропорционально увеличена загрузка других реагентов, кроме растворителя (использовано то же количество ДМСО (30 мл)). В данных условиях (эксперимент 2) конверсия увеличилась до 68%. Увеличению конверсии обычно также способствует увеличение загрузки фторида калия, так, например, в работе [47] использовали 2-кратный избыток KF по соотношению к CaC_2 . Однако в данном случае (эксперимент 3) увеличение количества фторида калия в 2 раза, напротив, привело к снижению конверсии до 40%. При снижении загрузки карбида кальция (с 1:3 до 1:2.5 молн. соотношения спирта к карбиду) наблюдалось увеличение конверсии до 59% (эксперимент 4). Еще большее снижение загрузки карбида до соотношения 1:2, а также возвращение к изначальному соотношению фторида калия (эксперимент 5), позволило еще больше увеличить конверсию (до 63%). Увеличение времени реакции лишь немного увеличило конверсию ментола (эксперимент 6). Поскольку в условиях эксперимента 5 использовался наименьший расход реагентов и при этом наблюдалась высокая конверсия, именно эти условия были приняты за оптимальные. Кроме того, в данных условиях давление в системе не превышало 4 атм, поэтому был проведен дополнительный эксперимент не в стальном автоклаве, а в коммерчески доступной колбе для работы под давлением на 100 мл. Результат показал, что данная колба выдерживала условия эксперимента, а конверсия спирта даже немного увеличилась (до 69%). Так, было показано, что оптимальные условия проведения реакции могут быть безопасно перенесены на стандартную лабораторную посуду.

Дальнейшая процедура выделения и очистки также была исследована с целью сокращения расхода реагентов, требующихся для выделения и очистки образующегося винилового эфира. Было замечено, что многие виниловые эфиры терпеновых спиртов частично испарялись вместе с гексаном (растворитель, используемый для экстракции во многих методиках винилирования) при

упаривании растворителя, возможно из-за образования азеотропной смеси. Эту проблему также необходимо было решить. Было выдвинуто предположение, что от исходного спирта можно избавиться напрямую на стадии выделения через образование соответствующего алкоголята, не прибегая к колоночной хроматографии в дальнейшем. Для проверки данной гипотезы смесь после эксперимента из таблицы 2.19 экстрагировали разными растворителями, и затем данные растворы промывали растворами щелочи различной концентрации (таблица 2.18).

Таблица 2.18. Исследование возможности удаления спирта при выделении винилового эфира из реакционной массы ^a

№	Экстрагент	Раствор щелочи	Масса выделенного 5f	Чистота, %
1	Пентан	5% КОН	563 мг	77
2		10% КОН	587 мг	77
3		25% КОН	503 мг	77
4		40% КОН	603 мг	77
5	Диэтиловый эфир	5% КОН	310 мг	64
6		10% КОН	361 мг	64
7		25% КОН	319 мг	64
8		40% КОН	398 мг	64
9	Гексан	5% КОН	413 мг	67
10		10% КОН	600 мг	68
11		25% КОН	391 мг	68
12		40% КОН	646 мг	64
13 ^b	Пентан	Насыщенный раствор NaCl	-	70
14 ^b	Пентан	10% КОН	4.82 г	71

^a Эксперименты 1–12: использована реакционная масса из эксперимента 1 из таблицы 2.19. Реакционную массу разделили на 3 части, после чего каждую из частей экстрагировали пентаном (эксперименты 1–4), диэтиловым эфиром (эксперименты 5–8) или гексаном (эксперименты 9–12) соответственно (4 × 10 мл). Затем каждую серию разделили на 4 равные части и промыли раствором КОН заданной концентрации (3 × 10 мл), насыщенным раствором соли, сушили над Na₂SO₄ и упаривали растворитель. ^b Использована реакционная масса из эксперимента 2 из таблицы 2.19.

Оказалось, что чистота выделенного эфира практически не зависела от концентрации щелочи, но сильно зависела от выбора экстрагента. Так, при использовании диэтилового эфира наблюдалась самая низкая чистота выделенного винилового эфира, при этом его цвет был темно-коричневым и самым

темным из серии (эксперименты 5–8). При использовании гексана (эксперименты 9–12) наблюдалось небольшое увеличение чистоты, но вместе с тем по массам выделенного эфира было определено, что после сушки оставалось значительное количество гексана, который трудно отогнать из смеси при пониженном давлении, так как пары растворителя начинали захватывать вместе с собой виниловый эфир. Наилучшие результаты показало использование пентана для экстракции (эксперименты 1–4), так как после упаривания в спектрах отсутствовали сигналы растворителя, при этом достигалась самая высокая чистота в 77%.

Было решено проверить, влияет ли использование щелочи для промывки на чистоту выделяемого винилового эфира. Для этого реакционную массу, полученную после эксперимента 2 (таблица 2.19), экстрагировали пентаном и промывали насыщенным раствором соли, после чего дополнительно промывали 10% раствором щелочи. Оказалось, что чистота в обоих случаях оставалась одинаковой. Таким образом, был сделан вывод, что промывка раствором щелочи не очищала смесь от спирта даже частично.

Проверив данную гипотезу, было решено попробовать очистить смесь после выделения через образование алкоголята с помощью реакции с металлическим натрием. Для проведения эксперимента были выбраны 2 варианта: без растворителя и с разбавлением винилового эфира пентаном. В обоих случаях после добавления мелко нарезанного металлического натрия смесь оставляли при комнатной температуре на ночь, после чего смесь фильтровали через Celite, промывали пентаном и упаривали растворитель. Анализ спектров показал отсутствие изменений в чистоте. Так, было показано, что использование металлического натрия также не приводило к образованию алкоголята из ментола. Анализ литературы показал, что данный алкогольат с использованием металлического натрия образуется только при его кипячении в ТГФ в течение 40 ч с выходом в 60% [134]. Таким образом, способ с получением алкогольатов не подходил для химической очистки смеси.

Были также опробованы менее затратные с точки зрения используемых веществ варианты: вакуумной разгонки с дефлегматором и перегонки с водяным паром. Вакуумная разгонка сопровождалась большими потерями внутри перегонной системы. Анализ фракций показал, что чистота перегоняемого винилового эфира была такой же как до перегонки во всех собранных фракциях. Такие же результаты были получены при перегонке с водяным паром, в которой смесь также перегонялась без очистки. В связи с этим, наилучшим, хотя и более затратным, являлся вариант очистки с помощью колоночной хроматографии на обескисленном силикагеле с пентаном в качестве элюента. При необходимости, непрореагировавший ментол можно также вымыть из колонки с помощью более полярного растворителя, такого как диэтиловый эфир, и использовать повторно для получения винилового эфира.

Таким образом, в ходе оптимизации загрузок была разработана менее затратная с точки зрения выделения продукта методика (поскольку использовалось то же количество растворителя на большие загрузки реагентов, расход растворителя для экстракции уменьшился в 5 раз). Данная методика позволила получить виниловый эфир ментола в масштабе около 3.5 г за один раз в коммерчески доступных колбах для работы под давлением.

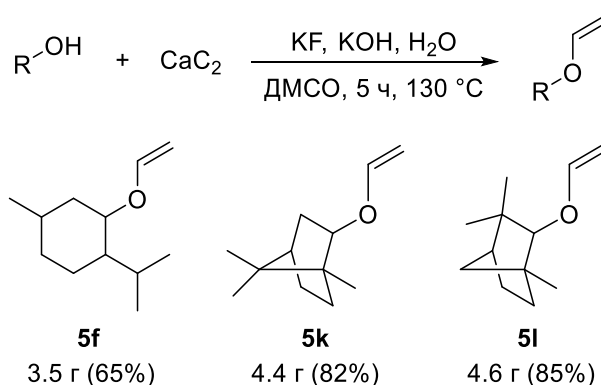


Схема 2.32. Получение виниловых эфиров **5f**, **5k** и **5l** в масштабе 3–5 г

Этот метод также был успешно применен для получения виниловых эфиров других доступных терпеновых спиртов – борнеола и фенхола (схема 2.32), используемых для полимеризации. Препаративный выход виниловых эфиров составил 65–85%.

2.4.6.2. Оптимизация получения полимеров на большие объемы.

Следующим шагом на пути к филаменту для 3D-печати из полимеров на основе полученных виниловых эфиров стал синтез примерно 20 г каждого полимера. Конечно, полимеризацию можно проводить и при небольших загрузках (стандартный метод – 1.5 ммоль на 1 мл) для получения необходимого количества полимера, но это сопровождается большими затратами времени и ресурсов. Поэтому было проведено масштабирование полимеризации.

Важной характеристикой для дальнейшей экструзии нити являлась температура формования ($T_{\text{форм.}}$) полимера, на которую влияет молекулярно-массовое распределение, поэтому влияние условий полимеризации на эти факторы изучалось при масштабировании, которое проводилось на примере эфира **5k** (таблица 2.19).

Проведение реакции в стандартных условиях привело к выходу полимера **7k** в 90% с $D = 1.03$ при $M_w = 4.04 \times 10^4$ г/моль (эксперимент 1). При такой молекулярной массе $T_{\text{форм.}}$ составила 220 °С. С увеличением загрузки мономера M_w увеличилась вместе с D , а $T_{\text{форм.}}$ практически не изменилась (эксперименты 2–3). Уменьшение концентрации мономера (разбавление в 2 раза) (эксперименты 4–5) существенно не повлияло на молекулярно-массовое распределение и $T_{\text{форм.}}$, однако способствовало более тщательному и стабильному перемешиванию, чем то, которое наблюдалось в концентрированных растворах из экспериментов 2 и 3. При пропорциональном увеличении загрузок относительно эксперимента 1 (эксперимент 6) полимер получался с таким же выходом и $T_{\text{форм.}}$, но с более высокой D . При увеличении концентрации инициатора в 4 раза наблюдалось незначительное снижение молекулярных масс (эксперименты 7 и 8), что не повлияло на $T_{\text{форм.}}$ полимеров. Изменение температуры полимеризации показало, что с повышением температуры выход, молекулярная масса и $T_{\text{форм.}}$ постепенно уменьшались (эксперименты 9–10), что особенно заметно при использовании комнатной температуры. С уменьшением продолжительности полимеризации выход немного снижался, хотя свойства полимера оставались прежними (эксперименты 11–12).

Таблица 2.19. Масштабирование полимеризации **5k** и характеристики получаемых полимеров ^a

№	5k , г (ммоль)	Толуол, ^b мл	Концентрация инициатора, ммоль/мл	T, °C	Время, ч	Выход 7k , г (%)	M _n , г/моль (× 10 ⁴)	M _w , г/моль (× 10 ⁴)	D	T форм., ^c °C
1	0.27 (1.5)	0.5+0.5	0.06	-40	24	0.24 (90%)	3.91	4.04	1.03	220
2	0.54 (3)	0.5+0.5	0.06	-40	24	0.51 (95%)	2.02	6.26	2.83	220
3	1.08 (6)	0.5+0.5	0.06	-40	24	1.04 (96%)	4.16	6.71	1.62	220
4	0.27 (1.5)	1+0.5	0.06	-40	24	0.26 (96%)	2.98	5.72	1.92	220
5	0.54 (3)	1+0.5	0.06	-40	24	0.50 (92%)	3.86	6.11	1.58	220
6	1.08 (6)	2+2	0.06	-40	24	0.98 (90%)	3.04	6.27	2.06	220
7	0.27 (1.5)	0.5+0.5	0.24	-40	24	0.23 (83%)	3.15	4.86	1.54	220
8	0.54 (3)	0.5+0.5	0.24	-40	24	0.51 (94%)	2.96	4.85	1.64	220
9	0.54 (3)	1+0.5	0.06	-20	24	0.44 (82%)	1.03	3.31	3.20	220
10	0.54 (3)	1+0.5	0.06	25	24	0.40 (75%)	0.73	1.57	2.15	200
11	0.54 (3)	1+0.5	0.06	-40	6	0.48 (89%)	3.07	4.52	1.47	220
12	0.54 (3)	1+0.5	0.06	-40	4	0.46 (85%)	2.88	4.59	1.59	220
13	3.24 (12)	6+3	0.06	-20	24	3.24 (99%)	1.73	4.11	2.37	220
14	3.24 (12)	6+3	0.06	-40	24	3.24 (99%)	2.65	4.37	1.65	220
15	3.24 (12) ^d	6+3	0.06	-40	24	2.81 (87%)	0.51	1.48	2.90	200
16	Полимер после 3-х кратного формования полимера, полученного в эксперименте 3						4.05	7.80	1.93	220

^a Процедура полимеризации: **5k** и толуол помещали в подготовленную колбу Шленка в токе аргона. Затем колбу закрывали сеткой и охлаждали до температуры, указанной в таблице. После этого по каплям добавляли раствор инициатора при охлаждении и перемешивании. Реакционную массу перемешивали при температуре и в течение времени, указанных в таблице. После завершения реакции в колбу добавляли 20 мл метанола для осаждения полимера. Полимер дважды переосаждали из толуола метанолом, а затем сушили в вакуумном сушильном шкафу при 40 °C в течение 2 суток. ^b Количество толуола указано для раствора мономера и раствора инициатора (через знак +). ^c Указана примерная температура формования, определяемая по визуальному размягчению полимера при нагревании до указанной температуры. ^d Виниловый эфир использовали без очистки колоночной хроматографией.

Пропорциональное увеличение загрузки реагентов относительно экспериментов 9 и 5 приводило к увеличению выхода (эксперименты 13 и 14 соответственно) без изменения *T* форм. полимеров. Использование мономера более низкой чистоты (виниловый эфир без очистки колоночной хроматографией) (эксперимент 15) привело к значительному снижению выхода и *T* форм. полимера. Примечательно, что после 3 циклов размягчения-затвердевания молекулярно-массовое распределение полимера практически не изменилось (эксперимент 16).

Таким образом, было показано, что наибольшее влияние на молекулярную массу и, как следствие, на температуру формования, оказали температура полимеризации и чистота мономера. На снижение молекулярной массы также повлияло увеличение концентрации инициатора, но температура формования при этом существенно не изменилась. Оптимизация масштабирования полимеризации привела к количественному выходу полимера **7k** (3.2 г) (условия 14), при этом температура формования (220 °C) была такой же, как и при проведении реакции в стандартных условиях.

Найденные условия были использованы для полимеризации других виниловых эфиров (**5f** и **5l**) (таблица 2.20).

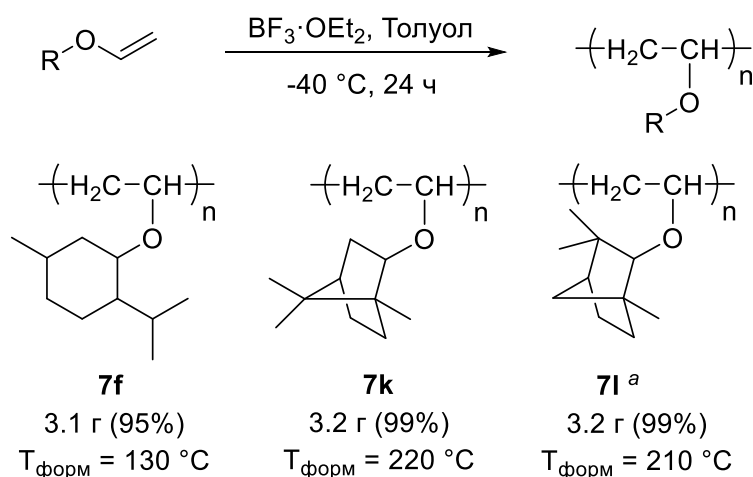
Таблица 2.20. Влияние условий полимеризации на молекулярно-массовое распределение и температуру формования полимеров **1b** и **3b**^a

№	Мономер, г (ммоль)	Толуол, ^b мл	<i>T</i> , °C	Выход, мг (%)	<i>M_n</i> , г/моль (× 10 ⁴)	<i>M_w</i> , г/моль (× 10 ⁴)	<i>D</i>	<i>T</i> форм., ^c °C
1	5l , 0.54 (3)	1+0.5	-40	0.54 (99%)	4.66	5.49	1.17	> 270 ^d
2	5l , 0.54 (3)	1+2	-40	0.43 (85%)	2.98	3.79	1.27	> 270 ^d
3	5l , 0.54 (3)	1+0.5	25	0.41 (81%)	1.12	1.73	1.54	205
4	5l , 3.24 (12)	6+3	25	3.24 (99%)	1.33	1.82	1.37	210
5	5f , 0.27 (1.5)	0.5+0.5	-40	0.25 (92%)	1.08	2.73	2.51	130
6	5f , 3.24 (12)	6+3	-40	3.08 (95%)	2.49	5.74	2.30	130

^a Процедура полимеризации аналогична процедуре, указанной в таблице 2.21. Концентрация инициатора составляла 0.06 ммоль/мл. ^b Количество толуола указано для раствора мономера и раствора инициатора (через знак +). ^c Указана примерная температура формования, определяемая по визуальному размягчению полимера при нагревании до указанной температуры. ^d При нагревании выше указанной температуры полимер почернел.

Использование оптимальных условий при полимеризации винилового эфира **7l** при малых нагрузках (эксперимент 1) привело к количественному выходу полимера с узким молекулярно-массовым распределением. Однако, оказалось, что такой полимер не размягчался до 270 °С, а при более высокой температуре он почернел. Для получения размягчаемого полимера **7l** необходимо было снизить молекулярную массу и для этого были использованы закономерности, найденные для полимера **7k**. Первый подход (эксперимент 2) заключался в увеличении загрузки инициатора, что немного снижало молекулярную массу и выход полимера, но не приводило к размягчению полимера. Во втором варианте (эксперимент 3) полимеризация проводилась при комнатной температуре, что приводило к снижению выхода и молекулярной массы полимера, однако стало возможным его формование (при 205 °С). Пропорциональное увеличение загрузок относительно эксперимента 3 (эксперимент 4) привело к получению полимера с количественным выходом с более узким молекулярно-массовым распределением и температурой формования 210 °С.

В стандартных условиях полимеризации **7f** (эксперимент 5) был получен полимер с температурой формования 130 °С. В оптимальных условиях (эксперимент 6) выход и молекулярная масса полимера незначительно увеличились, а температура формования осталась прежней.



^a Полимеризацию проводили при 25 °С

Схема 2.33. Масштабирование полимеризации

Таким образом, оптимизация масштабирования полимеризации позволила получить полимеры **7f**, **7k** и **7l** (около 3 г за раз) с разными температурами формования (130–220 °С) и высокими препаративными выходами (95–99%) (схема 2.33). Эти методики были использованы для получения 20 г полимеров (параллельные синтезы), которые впоследствии были использованы для экструзии филаментов.

2.4.6.3. Термические свойства полимеров. Для всех синтезированных полимеров были зарегистрированы ТГА и ДСК (рисунок 2.13) для определения температур разложения и фазовых переходов первого рода (температур стеклования и плавления).

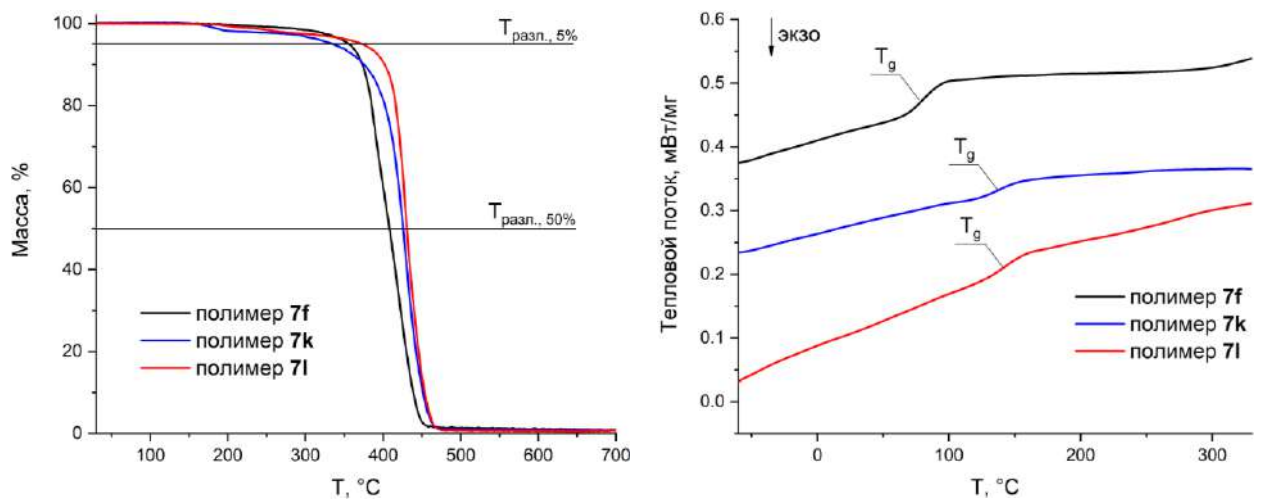


Рисунок 2.13. Кривые ТГА и ДСК для полимеров **7f**, **7k** и **7l**

Согласно данным ТГА (рисунок 2.13 (слева)), температуры разложения 5% массы полимера составили 356 °С для **7f**, 372 °С для **7k** и 335 °С для **7l**. Температуры разложения 50% массы полимера составили 408 °С для **7f**, 430 °С для **7k** и 425 °С для **7l**. При этом активное разложение заканчивалось при 460 °С для **7f** и 470 °С для **7k** и **7l** (масса остатка менее 1%).

Согласно данным ДСК (рисунок 2.13 (справа)), у всех полимеров имелись температуры стеклования: 83 °С для **7f**, 145 °С для **7k** (слабый эффект) и 140 °С для **7l** (слабый эффект).

Также были определены температуры размягчения синтезированных полимеров с помощью термомеханического анализа (ТМА) (рисунок 2.14).

Согласно графику, все полимеры имели температуры размягчения. Полимер **7f** начинал размягчаться при температуре 87 °С, **7k** – при 125 °С, а **7l** – при 132 °С.

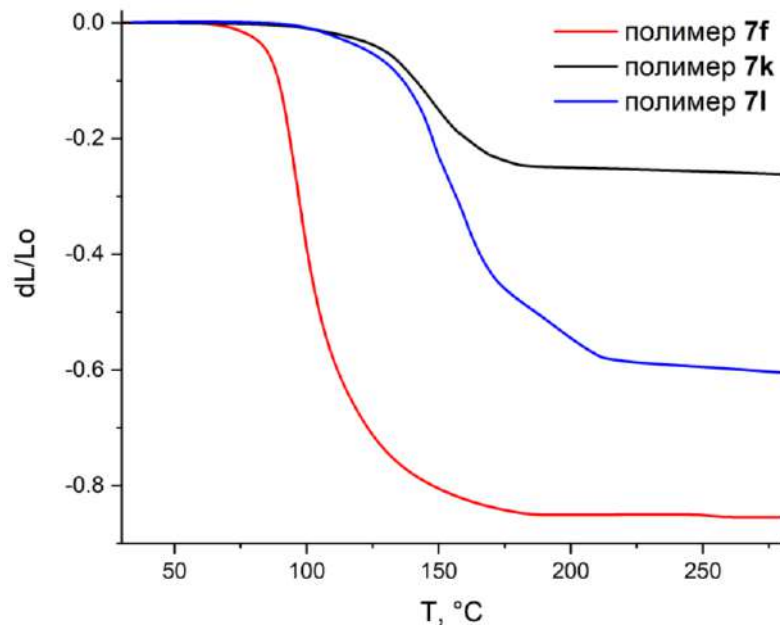


Рисунок 2.14. Кривые ТМА для полимеров **7f**, **7k** и **7l**

Таким образом, было показано, что все синтезированные полимеры устойчивы до 300 °С, а температура начала размягчения значительно ниже (87–132 °С). Данные характеристики позволяют говорить о возможности термического формования полимеров без деструкции.

2.4.6.4. Добавление пластификаторов в полученные полимеры. Следующим этапом являлось получение филамента из синтезированных полимеров. Для получения филаментов полимеры пропускали через специальный одношнековый экструдер, оснащенный фильерой с выходным диаметром 1.75 мм. Из всех полимеров были успешно экструдированы филаменты диаметром от 1.6 до 1.8 мм. Температуры экструзии составили 120 °С, 190 °С и 225 °С для полимеров **7f**, **7k** и **7l** соответственно. Примечательно, что филамент из полимера **7f** был прозрачным, в отличие от остальных.

Все филаменты были достаточно хрупкими после остывания до комнатной температуры, что затрудняло использование этих материалов непосредственно в 3D-принтере, имеющем металлические прижимные ролики (нить

трескалась после подачи материала). Для увеличения гибкости и снижения хрупкости в полученные материалы было решено добавить пластификатор. Учитывая, что основным преимуществом данных полимеров являлась их «разбираемость» до исходного спирта или соответствующего ему карбонильного соединения, крайне важно было найти пластификатор, который не нарушал бы концепцию «сборки–разборки». В качестве таких потенциальных пластификаторов, удовлетворяющих данному принципу, были выбраны продукты разложения полимеров при пиролизе – исходные спирты и карбонильные соединения (таблица 2.21).

Таблица 2.21. Физические свойства потенциальных пластификаторов

№	Полимер	Пластификатор	Т пл., °С	Т кип., °С
1	7f	Ментол	36–38 (рацемат)	212
2	7f	Ментон	-6	207
3	7k	Борнеол	206	210
4	7k	Камфора	179	204
5	7l	Фенхол	39–45 (рацемат)	203
6	7l	Фенхон	5	191

Важными характеристиками, влияющими на выбор пластификатора, являются растворимость полимера в пластификаторе, температура его кипения и агрегатное состояние при температуре окружающей среды. В случае полимера **7f** в качестве пластификаторов можно использовать как ментол, так и ментон. Для полимера **7k** оба потенциальных пластификатора являются твердыми при температуре окружающей среды, а их температура кипения ниже температуры формования соответствующего полимера, что может приводить к удалению пластификатора из полимера в процессе эксплуатации. Для полимера **7l** оба потенциальных пластификатора также имеют температуру кипения, близкую к температуре формования полимера. Поэтому наиболее перспективным было использование смеси полимера **7f** с ментолом и ментоном.

Смешение полимера **7f** с ментолом или ментоном осуществляли перемешиванием в расплаве при температуре 100–130 °С до получения гомогенной массы (таблица 2.22).

Таблица 2.22. Влияние пластификатора на температуру формования и физические свойства полимера **7f**

№	Пластификатор	Концентрация пластификатора, ^a масс%	Материал	Т форм., °С	Свойства после охлаждения
1	Ментол	9 (+10%)	ПМВЭ+М1-10	120	Хрупкий
2	Ментол	17 (+20%)	ПМВЭ+М1-20	110	Хрупкий
3	Ментол	23 (+30%)	ПМВЭ+М1-30	100	Увеличение гибкости
4	Ментол	29 (+40%)	ПМВЭ+М1-40	90	Увеличение гибкости
5	Ментол	33 (+50%)	ПМВЭ+М1-50	90	Увеличение гибкости
6	Ментон	9 (+10%)	ПМВЭ+М2-10	120	Хрупкий
7	Ментон	20 (+30%)	ПМВЭ+М2-30	60	Увеличение гибкости
8	Ментон	29 (+40%)	ПМВЭ+М2-40	25	Вязкий
10	Ментон	33 (+50%)	ПМВЭ+М2-50	25	Вязкий

^a В скобках указано количество ментола, добавленного к полимеру в масс%.

Во всех случаях при добавлении пластификатора снижалась температура формования смеси относительно чистого полимера. Снижение хрупкости наблюдалось при добавлении пластификатора в количестве более 20 масс% к массе полимера. В случае использования ментона при добавлении более 40 масс% пластификатора к массе полимера композит становился вязким уже при комнатной температуре. Материал ПМВЭ+М1-30 был выбран для дальнейших исследований из-за наибольшей гибкости и температуры формования при наименьшем количестве добавляемого пластификатора.

Таким образом, добавление 30% ментола к полимеру **7f** повысило гибкость полимера, что позволило использовать его в 3D-печати. Филамент диаметром 1.6–1.8 мм на основе материала ПМВЭ+М1-30, пригодный для дальнейшей 3D-печати, был экструдирован при 75 °С (рисунок 2.15). Примечательно, что нить сохраняла хорошую гибкость, прозрачность и легкость формования после охлаждения до 35–40 °С.



Рисунок 2.15. Филамент, вытянутый из материала ПМВЭ+М1-30

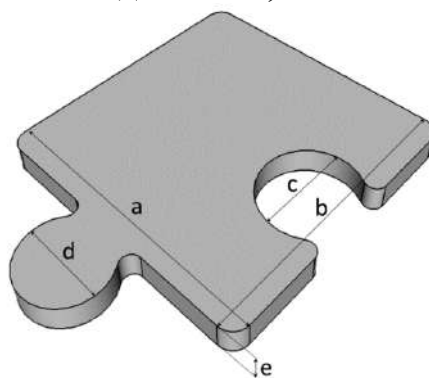
2.4.6.5. Создание объектов из полимерных материалов с помощью 3D-печати. Филамент, полученный на предыдущем этапе, использовался непосредственно в 3D-принтере с FDM технологией печати. Определив оптимальные температурные условия печати данным материалом, при температуре 125 °С была успешно напечатана серия объектов (рисунок 2.16).



Рисунок 2.16. Объекты, напечатанные на 3D-принтере из материала ПМВЭ+М1-30

Объекты хорошо прикреплялись к поверхности стекла без необходимости использования дополнительных клеев или покрытий, обычно используемых в 3D-печати. Напечатанные объекты легко удалялись без повреждений с поверхности нагревательного стола при температуре 40 °С. Универсальность филамента на основе ПМВЭ+М1-30 была продемонстрирована при печати как полых, так и цельных объектов. Объект в форме пазла использовался для определения изменений размеров объекта после 3D-печати относительно заданных размеров (Таблица 2.23). Для сравнения были выбраны коммерчески доступные пластики для 3D-печати PLA и PETG из-за схожести их характеристик с полученным материалом. При сравнении учитывались изменения как внешних, так и внутренних размеров объекта.

Таблица 2.23. Сравнение размеров детали, напечатанной из ПМВЭ+М1-30, с аналогичными деталями, напечатанными из PETG и PLA



Размер	Заданный размер, мм	Размер детали, напечатанной из указанного материала, мм					
		ПМВЭ+М1-30	Δ , %	PETG	Δ , %	PLA	Δ , %
a	23.4	23.6	1	23.4	0	24.3	4
b	23.4	23.7	1	23.4	0	24.3	4
e	1.8	1.7	-6	1.5	-17	1.5	-17
c	8	7.5	-6	7.6	-5	6.9	-14
d	7	7.1	1	6.9	-1	7.9	13
		$\Sigma = \pm 3\%$		$\Sigma = \pm 5\%$		$\Sigma = \pm 10\%$	

Для полученного материала для размеров около 23 мм отклонения были минимальными и составили 1% отклонения от теоретических размеров. Для участков среднего размера (7–8 мм) отклонение колебалось от 1% до 6%, а для участков меньшего размера (2 мм) достигало 6%. Таким образом,

рассчитанное среднее отклонение составило 3%. Для сравнения, использование коммерчески доступных материалов, таких как PETG и PLA, для печати объектов в форме пазлов привело к средним отклонениям 5% и 10% соответственно.

Для оценки качества спекания слоев при печати образец делили пополам и исследовали поверхность излома с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На СЭМ-изображениях (рисунок 2.17) заметно отсутствие явных границ между верхними и боковыми слоями (фото 1 и 2), что свидетельствовало о хорошем спекании слоев при печати. Однако полностью устранить воздушные включения из детали очень сложно из-за технологии печати, поэтому в объекте все же присутствовали редкие пустоты (фото 3), которые неизбежно возникали из-за захвата воздуха в процессе печати. Тем не менее, большая часть напечатанных объектов имела почти монолитную внутреннюю структуру, чего довольно сложно достичь при использовании обычных 3D-пластиков (PLA, ABS, PETG, нейлон и т. д.).

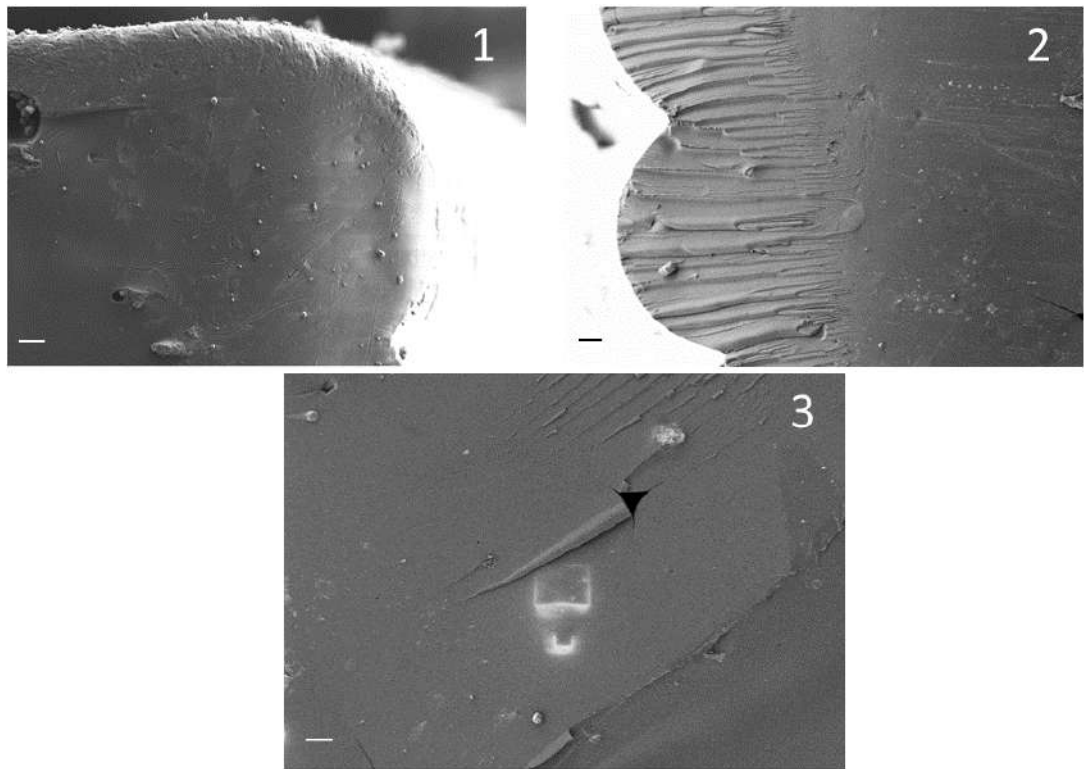


Рисунок 2.17. СЭМ фотографии внутренней части объекта, напечатанного из материала ПМВЭ+М1-30

Объекты, напечатанные из материала ПМВЭ+М1-30, можно подвергнуть последующей обработке растворителем (ТГФ или CH_2Cl_2) для эффективного устранения внешних межслоевых границ. Благодаря прозрачности данного материала такая постобработка открывает доступ к печати прозрачных монолитных объектов.

Таким образом, была показана возможность использования перерабатываемого материала ПМВЭ+М1-30 в 3D-печати. Печать проводилась при более низкой температуре печати ($125\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с коммерческими пластиками для 3D-печати ($220\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$). При этом никаких признаков термической деструкции материала при печати не наблюдалось. Данный филамент продемонстрировал хорошую спекаемость слоев и высокую адгезию к стеклу, а также низкую усадку, сходную с коммерческими пластиками для 3D-печати.

В заключении данной подглавы можно суммировать, что была разработана методика получения перерабатываемых (посредством цикла «сборки-разборки») полимеров. Была показана возможность получения материала на основе синтезированных полимеров для использования в 3D-печати. Результаты, полученные в данной главе, были опубликованы в рецензируемых научных журналах [135, 136].

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Оборудование и материалы

Карбид кальция (гранулированный, размер частиц 0.1–1 мм, 75%), *изо*-бутилбромид (99%), безводный хлорид палладия (II) (59% Pd), *изо*-бутилвиниловый эфир (99%), ментол (99%), (–)-борнеол (97%) и фенхильовый спирт ($\geq 96\%$) были приобретены у Sigma-Aldrich. 4-Бромтолуол (99%), 0.5 М (10 масс.%) раствор ди-*трет*-бутилфосфина в гексане, цитронеллол (95%) и эфират трифторида бора (48% BF_3) приобретали у Acros Organics. 2-Бромтолуол (99%) и 3-бромтолуол (98%) были приобретены у Macklin. 4-Броманизол (99%) и 1,10-декандиол (98%) были приобретены у компании Alfa Aesar. *n*-Бутилбромид (99%), дициклогексилфосфин (98%), диэтилфосфит (99%), дифенилфосфиноксид (97%), бромид никеля(II) безводный (99%), магний (стружка) были приобретены у компании Chemical Line, abcr GmbH&Co, Energy-chemical, Vide Pharmatech Ltd. и «Русхим» соответственно. *цис*-Миртанол, яванол и розафен были приобретены у местной парфюмерной компании и перед использованием проверены методами ЯМР ^1H и ГХ-МС. Деканол (ч), октанол (ч) и *изо*-амиловый спирт (ч) закуплены у компании «Реахим». *изо*-Бутанол (ч), *n*-бутанол (чда), этиленгликоль (чда), глицерин (чда), гидроксид калия (хч) и фторид калия 2-х водный (чда) закуплены у компании «Вектон». Перед использованием фторид калия прокаливали при 160 °С, периодически помешивая, и перетирали в ступке. Гидроксид калия перед использованием перетирали в ступке. ТГФ очищали от перекисей обработкой сульфатом железа, затем гидроксидом калия, после чего кипятили и перегоняли в системе натрий/бензофенон в атмосфере аргона. Толуол перегоняли над натрием в атмосфере аргона и хранили над молекулярными ситами 4 Å. Для очистки и абсолютизации органических растворителей и используемых реагентов применялись стандартные лабораторные методики [137]. K_2PdCl_4 получали из PdCl_2 и KCl по известной методике [138]. 2,5-Бис(гидроксиметил)фуран получали по ранее описанной процедуре [132]. Ментон был получен из ментола по методике [139].

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DPX 400 и Bruker Avance III 500 (400, 101 или 126, 162 и 61 или 77 МГц для ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ^2H спектров соответственно); растворители: CDCl_3 или D_2O . Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения для обработки данных ЯМР MestReNova (версия 6.0.2). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) и измерены относительно остаточных сигналов протона в спектрах ЯМР ^1H δ_{H} 7.26 м.д. (CHCl_3), δ_{H} 4.79 м.д. (H_2O), сигналов атома углерода растворителя в спектрах ЯМР ^{13}C δ_{C} 77.2 м.д. (CDCl_3), сигналов дейтерия в спектрах ЯМР ^2H δ_{D} 7.26 м.д. (CDCl_3) или 85% H_3PO_4 в спектрах ЯМР ^{31}P δ_{P} 0.0 м.д. Степень включения дейтерия рассчитывали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии по уменьшению интенсивности сигнала соответствующего атома водорода. КССВ в протонных спектрах (Гц) измерены в приближении первого порядка. Мультиплетность сигналов приведена согласно следующим сокращениям: с = синглет, д = дублет, т = триплет, кв = квартет, д.д = дублет дублетов, д.т = дублет триплетов, м = мультиплет, ушир = уширенный сигнал. Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker micrOTOF с ионизацией электрораспылением (ESI). Реакционные массы анализировали на хромато-масс-спектрометре, сочетающем газожидкостной хроматограф PerkinElmer Clarus 680 (ГХ) и масс-спектрометрический детектор Clarus SQ 8T (МС). В качестве неподвижной фазы выступала капиллярная колонка ELITE-5ms 30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм. ГХ-МС в сочетании с пиролизером проводились с использованием системы QP2010 Ultra Shimadzu; многозарядный пиролизёр EGA/PY 3030D (Frontier Lab). Капиллярные колонки Rtx 5ms (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм; Restek) и HP 5ms (60 м \times 0.32 мм \times 0.25 мкм; Agilent), газ-носитель He (высокая чистота, марка 6.0).

Рентгеноструктурный анализ выполнен при 100 К для соединения **3a-d₄** на дифрактометре Xtalab Supernova с детектором HyPix3000 с использованием рентгеновского излучения $\text{Cu K}\alpha$, для соединений **NiBr₂(3a)**, **NiBr₂(3a-d₄)**, **NiBr₂(3e)**, **NiBr₂(3e-d₄)**, **NiBr₂(3e-d₁₆)**, **PdCl₂(3a-d₄)** на дифрактометре Rigaku Synergy S с детектором HyPix6000 (**PdCl₂(3a-d₄)**) или HyPix6000HE

(остальные) с использованием рентгеновского излучения $\text{Mo K}\alpha$ ($\text{NiBr}_2(3a)$) или $\text{Cu K}\alpha$ (остальные). Решение структур проводили прямыми методами с использованием SHELXT [140] и уточняли методом наименьших квадратов с помощью SHELXL-2018 [141], интегрированными в пакет OLEX2 [142]. Все атомы, кроме водорода, рассматривались анизотропно.

Молярные массы и индексы полидисперсности полимеров измеряли с помощью ГПХ в ТГФ при 40 °С (скорость потока = 1.0 мл/мин) по сравнению со стандартами полистирола. ГПХ проводили с использованием модульной системы Shimadzu LC-20, оснащенной колонкой ГПХ MZ-Gel SDplus 10E3A (8 мм × 300 мм) и детектором дифференциального показателя преломления RID-20A. Калибровку установки проводили с использованием коммерчески доступных стандартов полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (0.5–1000 кДа, Polymer Laboratories). Хроматограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения Shimadzu LC Solution. Образцы полимера перед анализом растворяли в ТГФ (2 мг/мл) и фильтровали через фильтр из поливинилидендифторида (0.45 мкм, 13 мм).

Термические характеристики и характеристики разложения материалов определяли методом ТГА, проведенного на аппарате NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, в диапазоне температур от 25 до 700 °С со скоростью нагрева 10 К/мин и скоростью потока аргона 50 мл/мин. Измерения ДСК проводили с использованием системы NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. ДСК-анализ проводили в атмосфере аргона от -80 до 300 °С (запись данных по второму циклу нагрева). Во время сканирования нагрева использовалась скорость нагрева 10 К/мин. Температуру стеклования (T_g) определяли как температуру на половине высоты ступени теплоемкости стеклования. Температуру размягчения полимеров определяли методом ТМА, проведенного на аппарате Netzsch TMA 402 F1 Nuregion, в диапазоне температур от 25 до 300 °С со скоростью нагрева 3 К/мин в токе гелия при скорости потока 100 мл/мин.

Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Loba Chemie Pvt. Ltd. 60-200 mesh. Для очистки виниловых эфиров силикагель

предварительно обескисливали 2% раствором триэтиламина в гексане. Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали пластины Macherey–Nagel Xtra Sil G/UV₂₅₄, детектирование проводили в УФ-свете.

Винилирование при синтезе ацетальдегида и масштабирование винилирования для получения материалов проводилось в реакторе высокого давления SITEC, изготовленном из хастеллоя. Улавливание ацетальдегида и полимеризацию виниловых эфиров проводили при охлаждении до -20–(-40) °С с помощью криостата LOIP FT-311-80. Перед полимеризацией всю использованную стеклянную посуду сушили при температуре 110 °С. Колбы Шленка, в которых проводилась полимеризация, дополнительно нагревались до 110 °С в вакууме масляного насоса для удаления следов воды, после чего охлаждались и заполнялись аргоном.

Филамент, пригодный для 3D-печати, из синтезированных полимеров вытягивали с помощью одношнекового экструдера Wellzoom. Печать осуществляли на 3D-принтере Creality Ender 3 с «прямой» подачей филамента. Цифровые модели были созданы с использованием программы FreeCAD 0.19. Для генерации соответствующего G-кода из 3D-модели использовалась программа Ultimaker Cura v 4.6.1.

3.2. Синтез исходных фосфиноксидов

Метод 1. Процедуру проводили в атмосфере аргона. 367 мг (15.1 ммоль) магниевой стружки помещали в колбу Шленка на 25 мл. Колбу прогревали в вакууме для удаления следов воды, заполняя после охлаждения аргоном. Затем добавляли несколько кристаллов йода и нагревали до выделения фиолетовых паров. После охлаждения до комнатной температуры по каплям при перемешивании добавляли раствор соответствующего бромида (15.1 ммоль) в 2 мл безводного ТГФ. В некоторых случаях наблюдался сильный разогрев, в этом случае колбу охлаждали на ледяной бане. Реакционную смесь перемешивали при 65 °С в течение 15 часов. Раствор приобретал сероватый оттенок. После этого смесь охлаждали до 0 °С и медленно по каплям и интенсивном

перемешивании добавляли раствор 593 мкл (4.6 ммоль) диэтилфосфита в 2 мл безводного ТГФ. Реакционную массу перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре. Затем к смеси добавляли 10 мл 0.1 н раствора HCl, перемешивали до разделения слоев и смесь фильтровали через Celite. Органический слой отделяли, водный слой дополнительно экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO₄ и растворитель выпаривали. Полученные продукты очищали разными способами: фосфиноксиды **1b** и **1c** перекристаллизовывали из гексана; фосфиноксиды **1d** и **1g** очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – диэтиловый эфир : метанол (97:3) для **1d** и хлористый метилен : метанол (40:1 – 20:1) для **1g**) [83].

Метод 2. Процедуру проводили в атмосфере аргона. В колбу Шленка на 25 мл загружали 0.345 г (14.2 ммоль) магниевой стружки, 10 мл безводного ТГФ и несколько кристаллов йода, после чего нагревали до образования фиолетовых паров йода. Затем после охлаждения смеси до комнатной температуры при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 2.5 г (14.2 ммоль) 2-бромтолуола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 30 минут. После этого смесь охлаждали до 0 °С и медленно по каплям и интенсивном перемешивании добавляли раствор 554 мкл (4.3 ммоль) диэтилфосфита в 2 мл безводного ТГФ. Реакцию продолжали в течение 2 часов при комнатной температуре. Затем к смеси при 0 °С медленно добавляли 10 мл 0.1 н раствора HCl с последующим дополнительным перемешиванием в течение 20 мин. После этого к реакционной смеси добавляли 10 мл метил-*трет*-бутилового эфира и перемешивали в течение 5 минут. Органический слой декантировали, а к оставшемуся гелю добавляли 15 мл хлористого метилена и перемешивали в течение 5 минут. Полученную смесь фильтровали через слой Celite и промывали хлористым метиленом. Объединенные органические слои сушили над MgSO₄ и растворитель выпаривали. Для получения чистого продукта полученное масло перетирали с гексаном [84].

Метод 3. Процедуру проводили в атмосфере аргона. В колбу Шленка на 25 мл загружали 0.3 г (12.6 ммоль) магния в виде стружки, 5 мл безводного ТГФ и несколько кристаллов йода, после чего нагревали до образования фиолетовых паров йода. Затем после охлаждения смеси до комнатной температуры при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор 12.6 ммоль соответствующего бромида в 5 мл безводного ТГФ. Если реакция с бромидом не начиналась самопроизвольно, то реакционную смесь (с небольшим количеством бромида) кратковременно нагревали (до начала реакции, которое заметно по сильному разогреву смеси), а затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли остаток раствора бромида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. После завершения смесь охлаждали до 0 °С и медленно по каплям добавляли раствор 491 мкл (3.8 ммоль) диэтилфосфита в 2 мл безводного ТГФ при интенсивном перемешивании. Реакцию продолжали перемешивать 2 часа при комнатной температуре. Затем к смеси при 0 °С медленно добавляли 10 мл 10% раствора NaHCO₃ и перемешивали в течение 20 мин. Полученную смесь фильтровали и экстрагировали этилацетатом (3 × 10 мл). Органический слой сушили над MgSO₄ и растворитель выпаривали. Полученный продукт подвергали дальнейшей очистке с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлористый метилен : метанол (99:1 для **1f** или 40:1–20:1 для **1h**)) [85].

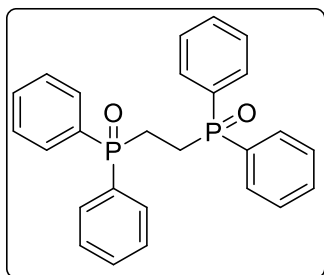
Метод 4. 5 ммоль фосфина перемешивали без растворителя на воздухе при комнатной температуре в течение 15 часов. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент диэтиловый эфир : метанол (97:3)) для **1i** или перетиранием с гексаном для **1j** [86].

3.3. Синтез и характеристика 1,2-бис(фосфиноксид)этанов

Метод 1. В пробирку для работы под давлением на 8 мл помещали 0.25 ммоль фосфиноксида, 17 мг (0.3 ммоль) фторида калия, 64 мг (1 ммоль) карбида кальция и 0.5 мл ДМСО, аккуратно добавляли 36 мкл (2 ммоль) воды. Затем пробирку герметично закрывали и смесь перемешивали при 130 °С в

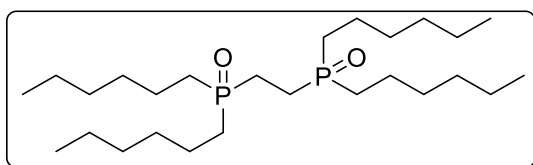
течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали, жидкую часть разбавляли водой (2 мл), экстрагировали хлористым метиленом (3×2 мл), обрабатывали насыщенным раствором NaCl (3×2 мл) и органический слой сушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя неочищенный продукт промывали холодным диэтиловым эфиром (3×0.5 мл).

Метод 2. В пробирку для работы под давлением на 8 мл помещали 0.5 ммоль фосфиноксида, 35 мг (0.6 ммоль) фторида калия, 128 мг (2 ммоль) карбида кальция и 1 мл ДМСО- d_6 (или смесь 0.05 мл ДМСО- d_6 и 0.45 мл диоксана), аккуратно добавляли 80 мкл (4 ммоль) D_2O . Затем пробирку герметично закрывали и смесь перемешивали при 130 °С в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали, жидкую часть разбавляли водой (2 мл), экстрагировали хлористым метиленом (3×2 мл), обрабатывали насыщенным раствором NaCl (3×2 мл) и органический слой сушили над Na_2SO_4 . После выпаривания растворителя неочищенный продукт промывали холодным диэтиловым эфиром (3×0.5 мл).



Этан-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксид) (2a) [143].

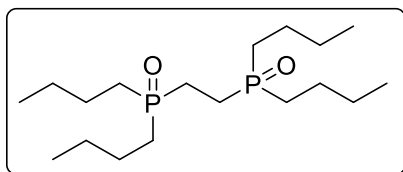
Синтезирован по методу 1. Выход 105 мг (98%), белый порошок, т.пл. 272–273 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.51 (д, $J = 2.2$ Гц, 4H), 7.43 (т, $J = 7.2$ Гц, 8H), 7.50 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.62 – 7.76 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.0 – 22.7 (м), 128.9 (т, $J = 5.9$ Гц), 130.9 (т, $J = 4.8$ Гц), 131.3 – 132.9 (м), 132.2. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 32.5.



Этан-1,2-диилбис(дигексилфосфиноксид) (2b) [144]. Синтезирован по методу 1.

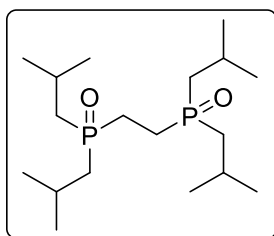
Выход 106 мг (92%), белый порошок, т.пл. 163–164 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.76 – 0.97 (м, 12H), 1.20 – 1.35 (м, 16H), 1.34 – 1.45 (м, 8H), 1.47 – 1.63 (м, 8H), 1.62 – 1.81 (м, 8H), 1.90 (д, $J = 2.1$ Гц, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.1, 19.5 – 20.6 (м), 21.9, 22.5, 27.5 – 28.8 (м), 31.0 (т, $J = 7.0$ Гц), 31.4. Спектр ЯМР ^{31}P (162

МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 48.4. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{57}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 463.3828; найдено 463.3830.



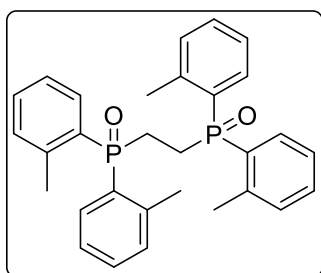
Этан-1,2-диилбис(дибутилфосфиноксид) (2c)

[145]. Синтезирован по методу 1. Выход 70 мг (80%), белый порошок, т.пл. 173–174 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.90 (т, $J = 7.2$ Гц, 12H), 1.31 – 1.45 (м, 8H), 1.46 – 1.59 (м, 8H), 1.60 – 1.80 (м, 8H), 1.89 (с, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.7, 19.1 – 20.7 (м), 23.9, 24.3 (т, $J = 7.1$ Гц), 27.1 – 28.6 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 48.7. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 351.2576; найдено 351.2578.



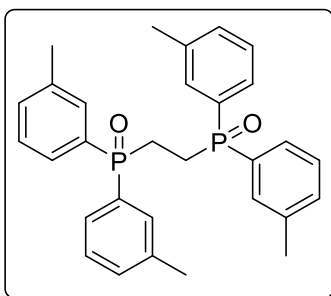
Этан-1,2-диилбис(ди-изо-бутилфосфиноксид) (2d) [146].

Синтезирован по методу 1. Выход 61 мг (70%), белый порошок, т.пл. 155–157 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.08 (д, $J = 6.6$ Гц, 12H), 1.09 (д, $J = 6.6$ Гц, 12H), 1.58 – 1.70 (м, 8H), 1.92 (д, $J = 2.4$ Гц, 4H), 2.02 – 2.21 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.4 – 22.9 (м), 23.8 (т, $J = 1.7$ Гц), 24.8 – 25.2 (м), 37.4 – 39.2 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 46.4. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 48.7. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 351.2576; найдено 351.2577.



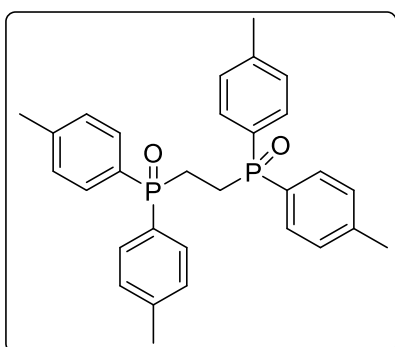
Этан-1,2-диилбис(ди-орто-толилфосфиноксид) (2e).

Синтезирован по методу 1. Выход 89 мг (73%), белый порошок, т.пл. 228–233 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.23 (с, 12H), 2.63 (д, $J = 2.4$ Гц, 4H), 7.17 (д, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.20 – 7.32 (м, 4H), 7.39 (т, $J = 7.5$ Гц, 4H), 7.62 – 7.78 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.4 – 21.6 (м), 21.2 (т, $J = 2.0$ Гц), 125.9 (т, $J = 5.9$ Гц), 129.7 – 131.5 (м), 131.8 – 132.5 (м), 141.8 (т, $J = 4.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 34.6. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 487.1950; найдено 487.1953.



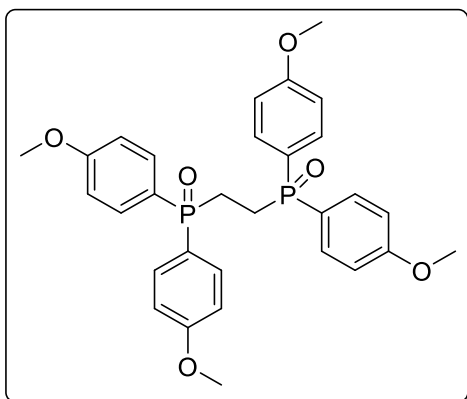
Этан-1,2-диилбис(ди-мета-толилфосфиноксид) (2f).

Синтезирован по методу 1. Выход 118 мг (97%), белый порошок, т.пл. 174–178 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.33 (с, 12H), 2.49 (с, 4H), 7.27 – 7.32 (м, 8H), 7.42 – 7.47 (м, 4H), 7.53 – 7.56 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.5, 21.7 – 22.5 (м), 127.8 (т, $J = 4.8$ Гц), 128.8 (т, $J = 6.2$ Гц), 131.4 (т, $J = 4.6$ Гц), 131.5 – 132.7 (м), 132.9, 138.9 (т, $J = 5.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 32.9. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 487.1950; найдено 487.1950.



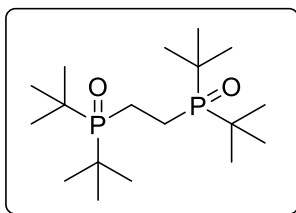
Этан-1,2-диилбис(ди-пара-толилфосфиноксид) (2g).

Синтезирован по методу 1. Выход 101 мг (83%), белый порошок, т.пл. 237–238 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.34 (с, 12H), 2.46 (с, 4H), 7.09 – 7.28 (м, 8H), 7.44 – 7.69 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.7, 21.2 – 23.3 (м), 128.5 – 129.1 (м), 129.6 (т, $J = 6.0$ Гц), 130.9 (т, $J = 4.8$ Гц), 142.5. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 33.1. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ 509.1770; найдено 509.1770.



Этан-1,2-диилбис(бис(4-метоксифенил)фосфиноксид) (2h) [147].

Синтезирован по методу 1. Выход 118 мг (86%), белый порошок, т.пл. 179–180 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.41 (с, 4H), 3.79 (с, 12H), 6.91 (д, $J = 7.5$ Гц, 8H), 7.39 – 7.75 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.0 – 23.9 (м), 55.4, 114.4 (т, $J = 6.3$ Гц), 121.9 – 125.1 (м), 132.7 (т, $J = 5.2$ Гц), 162.5. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 32.7. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{P}_2^+$ 551.1747; найдено 551.1747.



Этан-1,2-диилбис(ди-*tert*-бутилфосфиноксид) (2i)

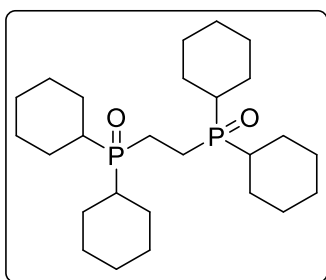
[146]. Синтезирован по методу 1. Выход 60 мг (69%), бе-

лый порошок, т.пл. 134–136 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.18 – 1.29 (м, 36H), 2.01 (с, 4H). Спектр

ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.7 – 14.6 (м), 26.6, 35.6 – 36.6 (м). Спектр

ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 60.7. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено

для $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 351.2576; найдено 351.2579.



Этан-1,2-диилбис(дициклогексилфосфиноксид) (2j)

[82]. Синтезирован по методу 1. Выход 76 мг (67%), бе-

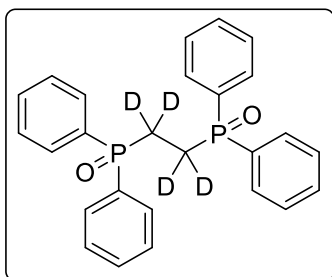
лый порошок, т.пл. 184–188 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.10 – 1.47 (м, 10H), 1.46 – 2.23 (м,

14H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.8 –

16.2 (м), 25.8 (д, $J = 22.0$ Гц), 26.0, 26.5 – 27.0 (м), 35.8 – 37.5 (м). Спектр ЯМР

^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 51.8. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для

$\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 455.3202; найдено 455.3201.



(Этан-1,2-диил- d_4)бис(дифенилфосфиноксид) (2a- d_4).

Синтезирован по методу 2. Выход 107 мг (99%), белый

порошок, т.пл. 264–266 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.44 (т, $J = 7.1$ Гц, 8H), 7.47 – 7.57 (м,

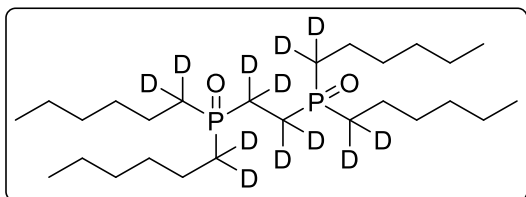
4H), 7.57 – 7.82 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц,

CDCl_3), δ , м.д.: 19.9 – 22.1 (м), 128.9 (т, $J = 5.7$ Гц), 130.8 (т, $J = 4.4$ Гц), 131.1 –

133.1 (м), 132.1. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 32.5. Спектр ЯМР

^2H (77 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.48 (с). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{D}_4\text{O}_2\text{P}_2^+$ 435.1575; найдено 435.1575.



(Этан-1,2-диил- d_4)бис(бис(гексил-1,1- d_2)-фосфиноксид) (2b- d_{12}). Синтезирован по

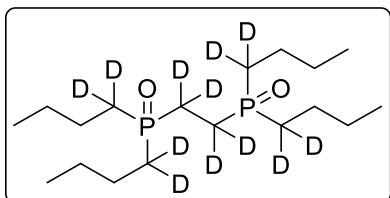
методу 2. Выход 107 мг (90%), белый поро-

шок, т.пл. 163–164 °С. Спектр ЯМР ^1H (400

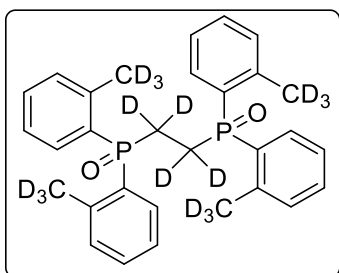
МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.65 – 1.02 (м, 12H), 1.06 – 1.43 (м, 24H), 1.50 (с, 8H).

Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.1, 18.0 – 20.2 (м), 21.6, 22.5, 26.5

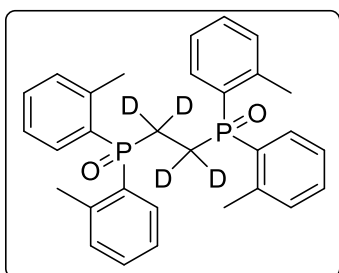
– 28.6 (м), 30.8 (т, $J = 6.8$ Гц), 31.4. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 48.3. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 1.66 (с, 8D), 1.83 (с, 4D). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{D}_{12}\text{O}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ 497.4394; найдено 497.4389.



(Этан-1,2-диил- d_4)бис(бис(бутил-1,1- d_2)-фосфиноксид) (2c- d_{12}). Синтезирован по методу 2. Выход 55 мг (61%), белый порошок, т.пл. 174–175 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.77 – 0.93 (м, 12H), 1.28 – 1.41 (м, 8H), 1.45 (с, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.6, 18.0 – 20.1 (м), 23.6, 24.0 – 24.4 (м), 26.2 – 28.1 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 48.5. Спектр ЯМР ^2H (77 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 1.65 (с, 8D), 1.83 (с, 4D). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{D}_{12}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 363.3330; найдено 463.3329.

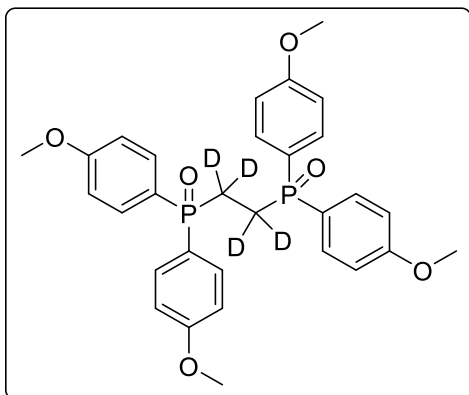


(Этан-1,2-диил- d_4)бис(бис(2-(метил- d_3)фенил)фосфиноксид) (2e- d_{16}). Синтезирован по методу 2. Выход 93 мг (74%), белый порошок, т.пл. 228–233 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.17 (д, $J = 7.1$ Гц, 4H), 7.23 – 7.31 (м, 4H), 7.34 – 7.49 (м, 4H), 7.72 (д, д, $J = 12.7, 6.8$ Гц, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.0 – 20.8 (м), 125.9 (т, $J = 5.9$ Гц), 129.9 – 131.4 (м), 132.0 – 132.2 (м), 141.6. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 34.5. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.18 (с, 12D), 2.60 (с, 4D). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{D}_{16}\text{O}_2\text{P}_2^+$ 503.2944; найдено 503.2949.

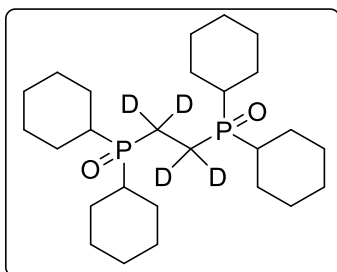


(Этан-1,2-диил- d_4)бис(ди-орто-толилфосфиноксид) (2e- d_4). Синтезирован по методу 2. Выход 98 мг (80%), белый порошок, т.пл. 226–230 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.23 (с, 12H), 7.17 (д, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.22 – 7.31 (м, 4H), 7.39 (т, $J = 7.5$ Гц, 4H), 7.71 (д, д, $J = 13.0, 6.6$ Гц, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.9 – 22.0 (м), 125.9 (т, $J = 5.8$ Гц), 129.7 – 131.4 (м), 131.7 – 132.8 (м), 141.7 (т, $J = 4.4$

Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 34.5. Спектр ЯМР ^2H (77 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.61 (с). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{D}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Na}^+$ 513.2021; найдено 513.2018.



(Этан-1,2-диил- d_4)бис(бис(4-метоксифенил)фосфиноксид) (**2h- d_4**). Синтезирован по методу 2. Выход 102 мг (74%), белый порошок, т.пл. 181–182 °С. Интенсивность сигналов может отличаться от теоретической из-за частичного дейтерирования в *орто*-положениях ароматического кольца. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 3.78 (с, 12H), 6.90 (д, $J = 7.4$ Гц, 5H), 7.57 (с, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.5 – 22.1 (м), 55.4, 114.2 – 114.5 (м), 122.3 – 124.8 (м), 132.2 – 133.2 (м), 162.5. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 32.8. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.40 (с, 4D), 6.96 (с, 2D), 7.63 (с, 1D). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{D}_7\text{O}_6\text{P}_2\text{Na}^+$ 580.2004; найдено 580.1975.

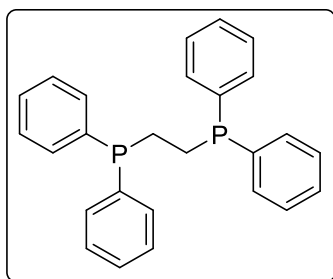


(Этан-1,2-диил- d_4)бис(дициклогексилфосфиноксид) (**2j- d_4**) [148]. Синтезирован по методу 2. Выход 48 мг (42%), белый порошок, т.пл. 198–199 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.09 – 1.45 (м, 20H), 1.56 – 2.03 (м, 24H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.3 – 16.1 (м), 25.7 (д, $J = 23.6$ Гц), 26.0, 26.2 – 27.4 (м), 34.9 – 38.4 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 50.8. Спектр ЯМР ^2H (77 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 1.84 (с). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{D}_4\text{O}_2\text{P}_2^+$ 459.3453; найдено 459.3454.

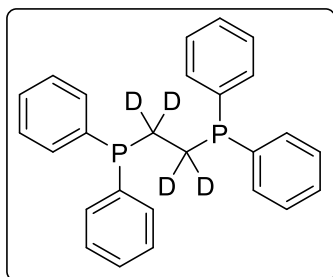
3.4. Синтез и характеристика 1,2-бис(фосфин)этанов

Восстановление полученных фосфиноксидов проводили по модифицированной методике [88]. В колбу для работы под давлением на 50 мл в атмосфере аргона загружали 1 ммоль фосфиноксида, 3.5 мл толуола и 2 мл (20

ммоль) HSiCl_3 , после чего задули аргоном и завинтили крышку. Реакционную массу перемешивали 5 часов при $100\text{ }^\circ\text{C}$. После этого при охлаждении на ледяной бане аккуратно добавляли 20 мл 25% раствора NaOH , при этом наблюдали образование белых хлопьев и выделение газа. Полученную смесь оставили перемешиваться на ночь. Затем органический слой отделяли, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×20 мл) и промывали насыщенным раствором NaCl (3×20 мл). Органические слои объединили, высушили над MgSO_4 и растворитель выпарили. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – хлористый метилен : метанол (80:1) для **3a**, хлористый метилен для **3b** и **3e**).

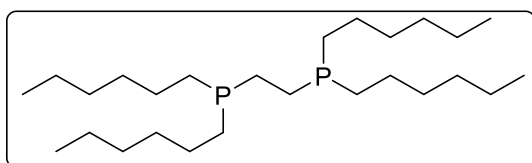


1,2-Бис(дифенилфосфино)этан (3a) [143]. Выход 295 мг (74%), белый порошок, т.пл. $139\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.10 (т, $J = 3.7$ Гц, 4H), 7.22 – 7.46 (м, 20H). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -12.5.



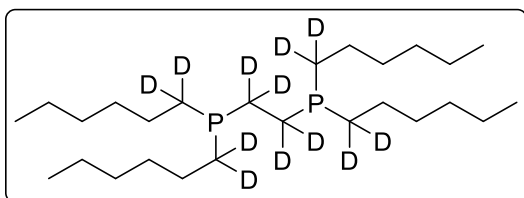
1,2-Бис(дифенилфосфино)этан-1,1,2,2- d_4 (3a- d_4) [78]. Выход 302 мг (75%), белый порошок, т.пл. $139\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.28 – 7.41 (м, 20H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 22.2 – 24.0 (м), 128.6 (т, $J = 3.0$ Гц), 128.8, 132.9 (т, $J = 9.3$ Гц),

138.2 – 138.3 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -13.2. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.08 (с). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{D}_4\text{P}_2^+$ 403.1677; найдено 403.1677.



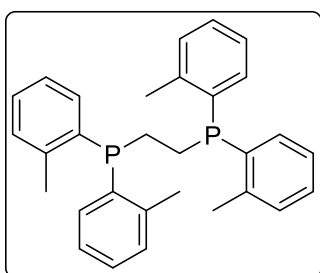
1,2-Бис(дигексилфосфино)этан (3b). Выход 46 мг (72%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.88 (т, $J = 6.7$ Гц, 12H), 1.07 – 1.83 (м, 44H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.2, 22.3 – 22.7 (м), 22.7, 26.0 (т, $J = 6.3$ Гц), 26.7 – 27.3 (м), 31.3 (т, $J = 5.3$ Гц), 31.7. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -26.1. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$

вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{57}\text{P}_2^+$ 431.3930; найдено 431.3922.



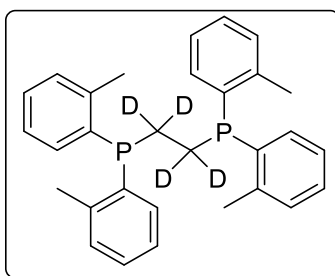
1,2-Бис(бис(гексил-1,1- d_2)-фосфино)этан-1,1,2,2- d_4 (3b- d_{12}). Выход 46 мг (70%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.87 (т, $J = 6.9$ Гц, 12H), 1.11

– 1.65 (м, 32H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.2, 21.4 – 22.6 (м), 22.7, 25.6 – 25.9 (м), 25.9 – 26.4 (м), 31.2 – 31.3 (м), 31.7. Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -28.2. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 1.36 (с, 8D), 1.69 (с, 4D). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{D}_{12}\text{P}_2^+$ 443.4683; найдено 443.4677.



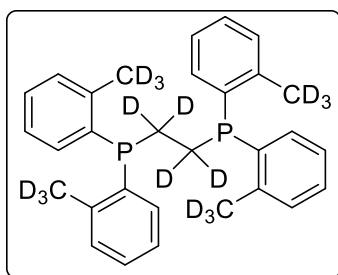
1,2-Бис(ди-орто-толилфосфино)этан (3e) [149]. Выход 35 мг (78%), белый порошок, т.пл. 150–152 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.06 (т, $J = 4.4$ Гц, 4H), 2.40 (с, 12H), 6.99 – 7.06 (м, 4H), 7.09 (т, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.12 – 7.18 (м, 4H), 7.18 – 7.25 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C

(101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.0 – 21.6 (м), 22.8 (д, $J = 3.7$ Гц), 126.2, 128.6, 130.2 (т, $J = 2.3$ Гц), 131.2, 136.3 – 136.7 (м), 142.3 – 142.8 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -33.6. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{P}_2^+$ 455.2052; найдено 455.2051.



1,2-Бис(ди-орто-толилфосфино)этан-1,1,2,2- d_4 (3e- d_4). Выход 28 мг (61%), белый порошок, т.пл. 147–152 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.41 (с, 12H), 6.99 – 7.05 (м, 4H), 7.09 (т, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.12 – 7.18 (м, 4H), 7.18 – 7.25 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101

МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.1 – 21.6 (м), 126.2, 128.6, 130.0 – 130.4 (м), 131.2, 136.4 – 136.9 (м), 142.3 – 142.8 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -34.1. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.02 (с). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{D}_4\text{P}_2^+$ 459.2303; найдено 459.2302.

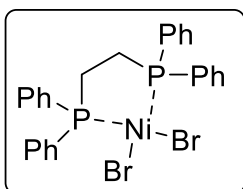


1,2-Бис(бис(2-(метил- d_3)фенил)фосфино)этан-1,1,2,2- d_4 (3e- d_{16}). Выход 36 мг (77%), белый порошок, т.пл. 151–152 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 6.97 – 7.06 (м, 4H), 7.10 (т, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.12 – 7.18 (м, 4H), 7.18 – 7.25 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.3 – 21.0 (м), 22.0 – 22.3 (м), 126.2, 128.6, 130.2, 131.2, 136.2 – 136.7 (м), 142.1 – 142.8 (м). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -34.1. Спектр ЯМР ^2H (61 МГц, CHCl_3), δ , м.д.: 2.03 (с, 4D), 2.38 (с, 12D). HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{D}_{16}\text{P}_2^+$ 471.3056; найдено 471.3061.

3.5. Синтез и характеристика комплексов с полученными 1,2-бис(фосфин)этанами

Метод 1. 82 мг (0.375 ммоль) NiBr_2 растворяли при нагревании в минимальном количестве метанола (3–4 мл). После этого горячий раствор через фильтр добавляли к теплomu раствору 0.25 ммоль лиганда в 1 мл толуола, при этом наблюдалось изменение цвета раствора от бесцветного до темно-коричневого. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов, при этом наблюдали выпадение красного кристаллического осадка. После охлаждения до комнатной температуры образовавшийся осадок фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме [90]. Кристаллы, пригодные для РСА, получали медленным испарением растворителя (смесь CH_2Cl_2 и Et_2O).

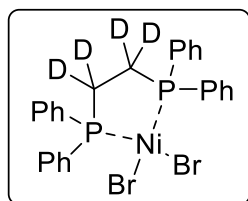
Метод 2. 20 мг (0.06 ммоль) K_2PdCl_4 растворяли при нагревании в 1.25 мл ДМФА. После этого горячий раствор соли добавляли через фильтр к теплomu раствору 25 мг (0.063 ммоль) лиганда **3a** в 2 мл хлористого метилена, при этом наблюдалось изменение цвета раствора от бесцветного до желтого. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов, при этом наблюдали выпадение белого кристаллического осадка. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывали, промывали водой, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме [91]. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным испарением из CH_2Cl_2 .



[1,2-Бис(дифенилфосфино)этан]дибромоникель (II)

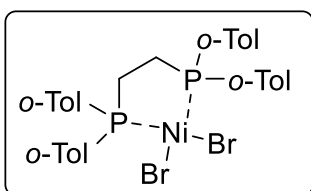
(NiBr₂(3a)) [90]. Синтезирован по методу 1. Выход 123 мг

(80%), красные кристаллы, разлагается свыше 280 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.06 – 2.16 (м, 4H), 7.50 (т, J = 6.9 Гц, 8H), 7.57 (т, J = 7.3 Гц, 4H), 7.94 – 8.03 (м, 8H). Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 65.6. HRMS (ESI), m/z: [M-Br]⁺ вычислено для C₂₆H₂₄P₂NiBr⁺ 536.9863; найдено 536.9852.



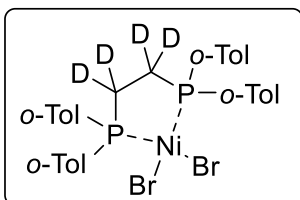
[1,2-Бис(дифенилфосфино)этан-1,1,2,2-d₄]дибромоникель (II) (NiBr₂(3a-d₄)). Синтезирован по методу 1. Выход

128 мг (83%), красные кристаллы, разлагается свыше 280 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 7.50 (т, J = 7.4 Гц, 8H), 7.57 (т, J = 7.3 Гц, 4H), 7.90 – 8.08 (м, 8H). Спектр ЯМР ³¹P (162 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 65.0. HRMS (ESI), m/z: [M-Br]⁺ вычислено для C₂₆H₂₀D₄P₂NiBr⁺ 541.0114; найдено 541.0100.



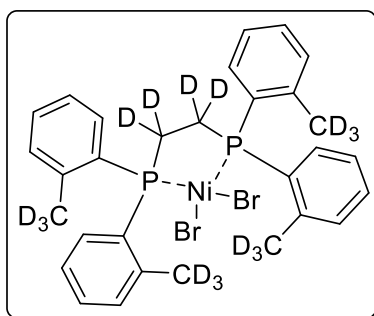
[1,2-Бис(ди-орто-толилфосфино)этан]дибромоникель (II) (NiBr₂(3e)). Синтезирован по методу 1. Выход

162 мг (96%), красные кристаллы, разлагается свыше 280 °С. В виду низкой растворимости в органических растворителях не удалось зарегистрировать ЯМР и масс-спектры. Экспериментальные дифрактограммы полученного мелкокристаллического порошка полностью совпадают со смоделированными по монокристаллическим данным дифрактограмм.



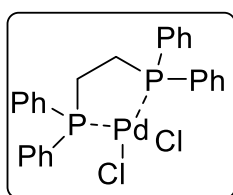
[1,2-Бис(ди-орто-толилфосфино)этан-1,1,2,2-d₄]дибромоникель (II) (NiBr₂(3e-d₄)). Синтезирован по методу 1. Выход 151 мг (89%), красные кристаллы, разлагается

свыше 280 °С. В виду низкой растворимости в органических растворителях не удалось зарегистрировать ЯМР и масс-спектры. Экспериментальные дифрактограммы полученного мелкокристаллического порошка полностью совпадают со смоделированными по монокристаллическим данным дифрактограмм.



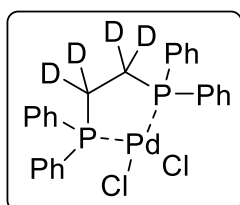
[1,2-Бис(бис(2-(метил- d_3)фенил)фосфино)этан-1,1,2,2- d_4]дибромоникель (II) ($\text{NiBr}_2(3e-d_{16})$). Синтезирован по методу 1. Выход 158 мг (92%), красные кристаллы, разлагается свыше 280 °С. В виду низкой растворимости в органических растворителях не удалось зарегистрировать спектры ЯМР и масс-спектры.

Экспериментальные дифрактограммы полученного мелкокристаллического порошка полностью совпадают со смоделированными по монокристаллическим данным дифрактограмм.



[1,2-Бис(дифенилфосфино)этан]дихлоропалладий (II) ($\text{PdCl}_2(3a)$)[92]. Синтезирован по методу 2. Выход 30 мг (87%), белые кристаллы, разлагается свыше 270 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.40 – 2.50 (м, 4H), 7.44 –

7.53 (м, 8H), 7.53 – 7.62 (м, 4H), 7.83 – 7.93 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 63.7. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{PdCl}_2\text{Na}^+$ 596.9661; найдено 596.9672.



[1,2-Бис(дифенилфосфино)этан-1,1,2,2- d_4]дихлоропалладий (II) ($\text{PdCl}_2(3a-d_4)$). Синтезирован по методу 2. Выход 31 мг (89%), белые кристаллы, разлагается свыше 270 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.44 – 7.52 (м, 8H),

7.52 – 7.60 (м, 4H), 7.76 – 8.03 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{31}P (162 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 63.1. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{D}_4\text{P}_2\text{PdCl}_2\text{Na}^+$ 600.9913; найдено 600.9920.

3.6. Синтез ацетальдегида

Оптимизация винилирования спирта 4а. В реактор для работы под давлением на 60 мл загружали карбид кальция, фторид калия, гидроксид кальция, *изобутиловый* спирт и аккуратно добавляли воду (количества реагентов указаны в таблице 2.3). Реактор закрывали и смесь перемешивали при 150 °С

в течение 13 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали и анализировали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии.

Оптимизация гидролиза 5a. В двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и отводом, соединенным с приемной колбой, охлаждаемой до $-20\text{ }^\circ\text{C}$, загружали 1.1 мл 2% раствора H_2SO_4 (61.6 ммоль воды). Затем по каплям добавляли 2 мл (15.4 ммоль, соотношение виниловый эфир : вода 1:4) *изо*-бутилвинилового эфира, при этом наблюдали выделение ацетальдегида, который сразу улавливался в приемной колбе. После добавления всего объема винилового эфира, смесь дополнительно перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, а затем при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2.5 часов, в течение всего времени наблюдали конденсацию ацетальдегида в приемной колбе. Препаративный выход **6** составил 54%.

Ступенчатый гидролиз 5a. Проводился по аналогии с предыдущим способом, установка и загрузки были такими же. Приемная колба была заменена градуированной пробиркой, охлаждаемой до $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Температурный режим был изменен на перемешивание при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1.5 часа, а затем при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0.5 часов. После этого колбу с раствором кислоты охлаждали до $80\text{ }^\circ\text{C}$ и добавляли новую порцию винилового эфира, перемешивания смесь в тех же температурных условиях. Суммарно виниловый эфир был добавлен 4 раза. Препаративный выход **6** составил 74%.

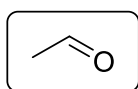
Метод 1 (общая процедура винилирования-девинилирования спиртов). В реактор для работы под давлением загружали 5 г (78 ммоль) карбида кальция, 6.8 г (117 ммоль) фторида калия, 2.2 г (39 ммоль) гидроксида калия, спирт (78 ммоль, 39 ммоль и 26 ммоль для одноатомных спиртов, диолов и глицерина соответственно) и аккуратно добавляли 2.1 мл (117 ммоль) воды. Реактор закрывали, а смесь перемешивали при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 13 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали на воронке Бюхнера. Осадок промывали растворителем (гексан (Таблица 2.8, спирты **4b–4c**, **4e–4f**), этилацетат (спирты **4g–4j**) или гептан (спирты **4a**, **4d**)). Органический слой промывали насыщенным раствором NaCl (2×5 мл), сушили над

Na_2SO_4 и растворитель удаляли в вакууме (кроме спиртов **4a**, **4d**). Конверсию спирта в виниловый эфир определяли с помощью ЯМР ^1H спектроскопии.

Полученную смесь без дополнительной очистки по каплям добавляли к 2% раствору H_2SO_4 (соотношение вода : виниловый эфир 1:4) в установке для перегонки коротким путем, где приемная колба охлаждалась до $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Смесь перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, а затем при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2.5 часов. В течение всего времени реакции ацетальдегид конденсировался в приемной колбе. Органический слой, находящийся в перегонной колбе, отделяли от водного слоя (кроме спиртов **4h** и **4j**). Для спиртов **4a**, **4d** растворитель удаляли при пониженном давлении. Конверсию винилового эфира в ацетальдегид и спирт определяли с помощью ЯМР ^1H спектроскопии.

Метод 2 (получение D-меченных соединений). 2 мл (15.4 ммоль) *изо*-бутилвинилового эфира по каплям добавляли к 1.1 мл 2% раствора H_2SO_4 в D_2O (61.6 ммоль D_2O , соотношение виниловый эфир : вода 1:4) в установке для перегонки коротким путем, где приемная колба охлаждалась до $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Смесь перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов, а затем при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Выход выделенного **6-d** составил 87%. Спирт **4a-d** отделяли от водного слоя, выход **4a-d** — 97%. DI: 100% для **4a-d** и 93% для **6-d**.

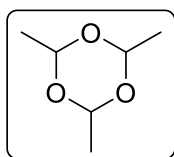
Метод 3 (масштабированный гидролиз 5a). 130 мл (1 моль) *изо*-бутилвинилового эфира по каплям добавляли к 72.6 мл 2% раствора H_2SO_4 (4 моль воды) в установке для простой перегонки, где приемная колба охлаждалась до $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Смесь перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, а затем при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2.5 часов (до завершения перегонки). Далее дистиллят, содержащий небольшое количество непрореагировавшего винилового эфира, повторно гидролизовали в тех же условиях. Выход выделенного **6** после второй перегонки составил 43 г (97%).



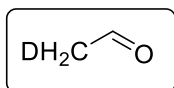
Ацетальдегид (6) [150]. Получен по методу 1 и 3 (выход 43 г (97%)), прозрачная бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 2.20 (д, $J = 2.9$ Гц, 3H), 9.79 (кв, $J = 2.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101

МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 31.1, 200.0. MS (EI), m/z : [M]⁺ вычислено для C₂H₄O⁺ 44; найдено 44.

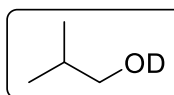
Ацетальдегид в водных растворах образует тример (паральдегид).



Паральдегид [151]. Прозрачная бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, D₂O), δ , м.д.: 1.37 (д, $J = 5.2$ Гц, 9H), 5.28 (кв, $J = 5.2$ Гц, 3H).



Ацетальдегид-2-*d* (6-*d*) [152]. Получен по методу 2 (выход 0.6 г (87%)), прозрачная бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 2.14 – 2.22 (м, 2H), 9.80 (т, $J = 2.7$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 30.8 (т, $J = 19.6$ Гц), 200.1. Спектр ЯМР ²H (61 МГц, толуол), δ , м.д.: 2.10 (т, $J = 2.2$ Гц). MS (EI), m/z : [M]⁺ вычислено для C₂H₃DO⁺ 45; найдено 45.



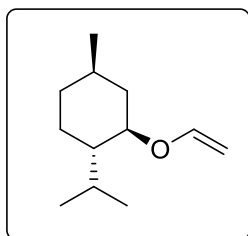
2-Метилпропан-1-ол-*d* (4а-*d*) [153]. Получен по методу 2 (выход 1.1 г (97%)), прозрачная бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.89 (д, $J = 6.7$ Гц, 6H), 1.74 (н, $J = 6.6$ Гц, 1H), 3.37 (д, $J = 6.5$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 19.0, 30.9, 69.7. Спектр ЯМР ²H (61 МГц), δ , м.д.: 5.09 (с).

3.7. Синтез и характеристика виниловых эфиров терпеновых спиртов

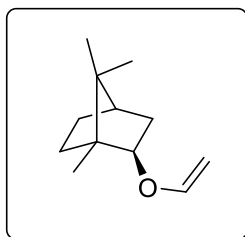
Метод 1. В пробирку для работы под давлением на 8 мл загружали 58 мг (1.2 ммоль) фторида калия, 56 мг (1.2 ммоль) гидроксида калия, 1 ммоль спирта, 192 мг (3 ммоль) карбида кальция, 0.5 мл ДМСО, аккуратно добавляли 108 мкл (6 ммоль) воды и завинчивали крышку. Реакционную массу перемешивали 4–5 часов при 130 °С. После охлаждения массу фильтровали, экстрагировали гексаном (3 × 2 мл), затем органический слой промывали насыщенным раствором NaCl (3 × 2 мл), сушили над сульфатом натрия и удаляли растворитель при пониженном давлении. Дальнейшая очистка была проведена с помощью колоночной хроматографии на обескисленном силикагеле (элюент гексан или гексан : диэтиловый эфир).

Метод 2. В пробирку для работы под давлением на 8 мл загружали 32 мг (0.25 ммоль) 2,5-ДГМФ, 44 мг (0.3 ммоль) фторида калия, 128 мг (1.5 ммоль) карбида кальция, 0.5 мл ДМСО и 54 мкл (3 ммоль) воды. Пробирку плотно закрывали крышкой и содержимое перемешивали 6 часов при 100 °С. После охлаждения, реакционную массу фильтровали через вату и экстрагировали диэтиловым эфиром (4 × 2 мл). Эфирный слой промывали насыщенным раствором NaCl (3 × 2 мл) и сушили над Na₂SO₄, после чего растворитель выпаривали. Чистый эфир получали с помощью колоночной хроматографии на предварительно обескисленном силикагеле (элюент – смесь диэтиловый эфир : гексан (1:60)). Перед полимеризацией дивиниловый эфир дополнительно сушили над CaH₂ в течение 12 часов и перегоняли в вакууме при 70 °С (150 мбар).

Метод 3. В колбу для работы под давлением на 100 мл помещали 2.0 г (35 ммоль) фторида калия, 1.8 г (31 ммоль) гидроксида калия, терпеновый спирт (30 ммоль), 3.84 г (60 ммоль) карбида кальция и 30 мл ДМСО, а затем медленно добавляли 2.5 мл (139 ммоль) воды. Колбу герметично закрывали и смесь перемешивали при 130 °С в течение 5 часов. После охлаждения смесь фильтровали через воронку Бюхнера, экстрагировали пентаном (4 × 30 мл), обрабатывали насыщенным раствором NaCl (3 × 30 мл) и органический слой сушили над Na₂SO₄. После удаления растворителя продукт очищали колоночной хроматографией на обескисленном силикагеле, используя пентан (или смесь пентан : этилацетат) в качестве элюента.



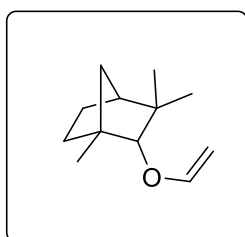
(1S,2R,4R)-1-Изопропил-4-метил-2-(винилокси)циклогексан (5f) [154]. Синтезирован по методу 1 (выход 158 мг (87%)) и методу 3 (выход 3.5 г (65%)), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.78 (д, J = 7.0 Гц, 3H), 0.83 – 0.95 (м, 7H), 0.95 – 1.08 (м, 2H), 1.29 – 1.48 (м, 2H), 1.55 – 1.75 (м, 2H), 2.01 – 2.16 (м, 2H), 3.52 (д.т, J = 10.7, 4.3 Гц, 1H), 3.94 (д.д, J = 6.5, 1.3 Гц, 1H), 4.28 (д.д, J = 14.1, 1.3 Гц, 1H), 6.32 (д.д, J = 14.1, 6.5 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 16.5, 20.9, 22.3, 23.7, 26.0, 31.6, 34.6, 41.0, 47.9, 80.0, 87.7, 151.5.



(1S,2S,4R)-1,7,7-Триметил-2-(винилокси)бицикло[2.2.1]

гептан (5k) [47]. Синтезирован по методу 1 (выход 134 мг (75%)) и методу 3 (выход 4.4 г (82%)), бесцветная жидкость.

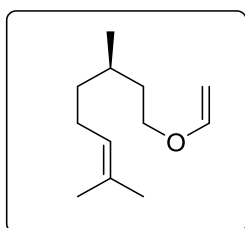
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.82 – 0.94 (м, 9H), 1.07 (д.д, $J = 13.4, 3.3$ Гц, 1H), 1.16 – 1.33 (м, 2H), 1.64 – 1.70 (м, 1H), 1.70 – 1.78 (м, 1H), 2.00 (м, 1H), 2.22 (м, 1H), 3.94 (д.д, $J = 6.7, 1.3$ Гц, 1H), 4.01 (д.т, $J = 9.4, 2.4$ Гц, 1H), 4.12 (д.д, $J = 14.3, 1.3$ Гц, 1H), 6.40 (д.д, $J = 14.3, 6.7$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.8, 19.0, 19.9, 26.9, 28.1, 36.5, 45.2, 47.9, 49.3, 84.0, 87.1, 152.0.



(1S,2R,4S)-1,3,3-Триметил-2-(винилокси)бицикло[2.2.1]

гептан (5l) [155]. Синтезирован по методу 1 (выход 165 мг (92%)) и методу 3 (выход 4.6 г (85%)), бесцветная жидкость.

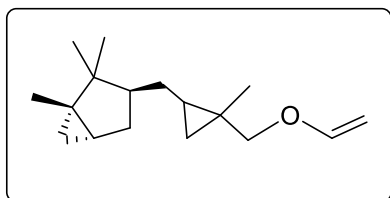
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.88 (с, 3H), 0.98 – 1.04 (м, 1H), 1.06 (с, 3H), 1.09 (с, 3H), 1.14 (д.д, $J = 10.2, 1.2$ Гц, 1H), 1.36 – 1.47 (м, 1H), 1.47 – 1.54 (м, 1H), 1.64 – 1.84 (м, 3H), 3.36 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H), 3.90 (д.д, $J = 6.5, 1.3$ Гц, 1H), 4.26 (д.д, $J = 14.1, 1.3$ Гц, 1H), 6.32 (д.д, $J = 14.1, 6.5$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 19.8, 20.5, 26.1, 26.3, 31.0, 40.1, 41.5, 48.8, 49.2, 87.3, 92.7, 153.5.



(R)-2,6-Диметил-8-(винилокси)окт-2-ен (5m) [156]. Синте-

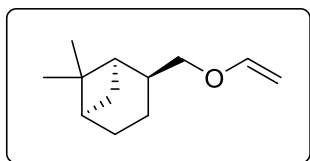
зирован по методу 1 (выход 170 мг (93%)), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.92 (д, $J =$

6.6 Гц, 3H), 1.13 – 1.24 (м, 1H), 1.30 – 1.40 (м, 1H), 1.41 – 1.53 (м, 1H), 1.53 – 1.65 (м, 4H), 1.66 – 1.77 (м, 4H), 1.87 – 2.12 (м, 2H), 3.64 – 3.77 (м, 2H), 3.97 (д.д, $J = 6.8, 1.8$ Гц, 1H), 4.17 (д.д, $J = 14.3, 1.8$ Гц, 1H), 5.02 – 5.18 (м, 1H), 6.46 (д.д, $J = 14.3, 6.8$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 17.8, 19.6, 25.6, 25.9, 29.7, 36.1, 37.3, 66.5, 86.3, 124.8, 131.4, 152.1. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OAg}^+$ 289.0716; найдено 289.0714.



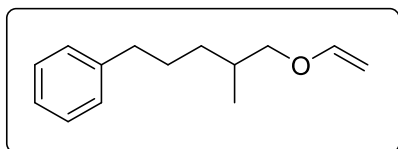
(1S,3R,5R)-1,2,2-Триметил-3-(((1R,2R)-2-метил-2-((винилокси)метил)циклопропил)метил)би-цикло[3.1.0] гексан (5n). Синтезирован по методу 1 (выход 218 мг (88%)) в виде смеси двух изомеров,

бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -0.06 – -0.01 (м, 1H), 0.01 – 0.08 (м, 3H), 0.46 – 0.52 (м, 2H), 0.54 – 0.65 (м, 4H), 0.75 – 0.80 (м, 6H), 0.89 (с, 6H), 0.97 – 1.02 (м, 3H), 1.04 (с, 7H), 1.11 – 1.15 (м, 6H), 1.15 – 1.26 (м, 4H), 1.30 – 1.48 (м, 3H), 1.80 – 1.95 (м, 2H), 3.30 – 3.45 (м, 4H), 3.93 – 3.96 (м, 2H), 4.09 – 4.19 (м, 2H), 6.45 – 6.56 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 13.9, 14.0, 15.5, 16.1, 16.8, 17.3, 17.4, 17.4, 19.0, 19.6, 19.8, 20.0, 21.3, 21.7, 22.6, 22.7, 22.9, 28.9, 29.6, 31.3, 31.4, 32.4, 32.5, 41.2, 41.4, 44.8, 45.1, 77.5, 77.7, 86.0, 86.1, 152.3. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OAg}^+$, 355.1186; найдено 355.1194.



(1R,2S,5R)-6,6-Диметил-2-((винилокси)метил)би-цикло [3.1.1]гептан (5o). Синтезирован по методу 1 (выход 148 мг (82%)), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H

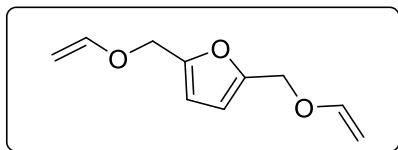
(400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.95 (д, $J = 9.6$ Гц, 1H), 0.99 (с, 3H), 1.20 (с, 3H), 1.37 – 1.56 (м, 1H), 1.81 – 2.05 (м, 5H), 2.30 – 2.50 (м, 2H), 3.58 – 3.66 (м, 2H), 3.95 (д.д, $J = 6.8, 1.8$ Гц, 1H), 4.15 (д.д, $J = 14.3, 1.7$ Гц, 1H), 6.46 (д.д, $J = 14.3, 6.8$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 19.0, 23.5, 26.1, 28.1, 33.2, 38.7, 40.9, 41.5, 43.4, 73.1, 86.2, 152.3. HRMS (ESI), m/z : $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{OAg}^+$, 287.0560; найдено 287.0571.



(4-Метил-5-(винилокси)пентил)бензол (5p). Синтезирован по методу 1 (выход 180 мг (88%)), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц,

CDCl_3), δ , м.д.: 0.96 (д, $J = 6.7$ Гц, 3H), 1.15 – 1.31 (м, 1H), 1.43 – 1.57 (м, 1H), 1.57 – 1.77 (м, 2H), 1.79 – 1.91 (м, 1H), 2.53 – 2.69 (м, 2H), 3.47 (д.д, $J = 9.5, 6.6$ Гц, 1H), 3.55 (д.д, $J = 9.5, 6.0$ Гц, 1H), 3.97 (д.д, $J = 6.8, 1.7$ Гц, 1H), 4.17 (д.д, $J = 14.3, 1.7$ Гц, 1H), 6.48 (д.д, $J = 14.3, 6.8$ Гц, 1H), 7.15 – 7.24 (м, 3H), 7.24 – 7.33 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 17.1, 29.0, 33.1, 33.3, 36.3,

73.4, 86.2, 125.8, 128.4, 128.5, 142.7, 152.3. HRMS (ESI), m/z : $[M]^+$ вычислено для $C_{14}H_{20}OAg^+$, 311.0565; найдено 311.0556.



2,5-Бис((винилокси)метил)фуран (5r-II) [157].

Синтезирован по методу 2 (выход 27 мг (30%)), желтая жидкость. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 4.10 (д.д, $^3J_{HH} = 6.8$, $^2J_{HH} = 2.3$, 2H), 4.31 (д.д, $^3J_{HH} = 14.3$, $^2J_{HH} = 2.3$, 2H), 4.69 (с, 4H), 6.35 (с, 2H), 6.51 (д.д, $^3J_{HH} = 14.3$ Гц, $^3J_{HH} = 6.8$, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 62.5, 87.9, 110.7, 151.0, 151.3.

3.8. Синтез и характеристика полимеров

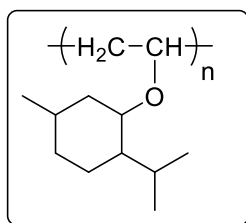
Перед полимеризацией все виниловые эфиры сушили над гидридом кальция и перегоняли в вакууме с помощью системы «Kugelrohr» (вакуумная перегонка коротким путем).

Метод 1. В предварительно просушенную в вакууме колбу Шленка в атмосфере аргона загружали 1.5 ммоль винилового эфира и 0.5 мл сухого аргонированного толуола. Колбу закрывали септой и перемешивали 10 минут при -40 °С. После этого по каплям добавляли 0.5 мл раствора инициатора в толуоле (2 молн% эфирата трехфтористого бора). При добавлении к раствору мономера инициатора раствор становился желтым и густел. Реакционную массу перемешивали сутки при -40 °С, после чего добавляли 15 мл метанола для осаждения полученного полимера. Образующиеся белые хлопья декантировали, сушили и трижды переосаждали метанолом из раствора в хлороформе. Полученный полимер сушили в вакууме при 40 °С в течение двух дней.

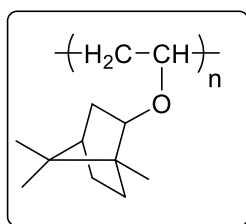
Метод 2. В предварительно просушенную в вакууме колбу Шленка в атмосфере аргона загружали 135 мг (0.75 ммоль) эфира и 0.25 мл толуола. Колбу закрывали септой и перемешивали 10 минут при -10 °С. После этого по каплям добавляли 0.3 мл раствора инициатора в толуоле (2 молн% эфирата трехфтористого бора). При добавлении к раствору мономера инициатора верхняя часть сразу же густела (образование сетчатого полимера). Реакционную массу перемешивали сутки при -10 °С, после чего добавляли 10 мл метанола для

осаждения полученного полимера. Образующиеся белые хлопья декантировали и сушили в вакууме при 40 °С в течение двух дней.

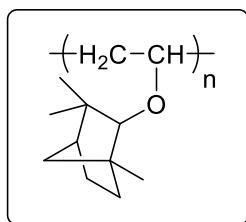
Метод 3. В предварительно просушенную в вакууме колбу Шленка в атмосфере аргона загружали 12 ммоль винилового эфира и 6 мл сухого аргонированного толуола. Колбу закрывали септой и перемешивали 10 минут при -20 °С. После этого по каплям добавляли 3 мл раствора инициатора в толуоле (2 молн% эфирата трехфтористого бора). При добавлении к раствору мономера инициатора раствор становился коричневым и густел. Реакционную массу перемешивали сутки при -20 °С, после чего реакционную массу выливали в 25 мл метанола для осаждения полимера. Выпавший полимер фильтровали, сушили и трижды переосаждали метанолом из раствора в хлороформе. Полученный полимер сушили в вакууме при 40 °С в течение двух дней.



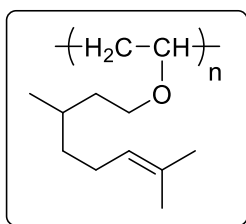
Полимер 7f [158]. Синтезирован по методу 1 (выход 140 мг (76%)) и методу 3 (выход 3.1 г (95%)), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.52 – 1.09 (м, 12H), 1.13 (с, 1H), 1.34 (с, 1H), 1.63 (с, 3H), 1.90 – 2.33 (м, 2H), 2.80 – 4.02 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 16.7, 21.6, 22.9, 23.6, 25.1, 31.8, 34.9, 41.3, 48.7, 68.1, 73.2.



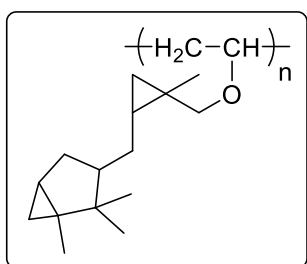
Полимер 7k [155]. Синтезирован по методу 1 (выход 146 мг (81%)) и методу 3 (выход 3.2 г (99%)), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.84 (с, 9H), 0.97 – 1.52 (м, 4H), 1.54 – 1.90 (м, 3H), 2.09 (с, 2H), 3.10 – 3.88 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.1, 19.2, 20.0, 26.9, 28.5, 36.7, 38.4, 41.5, 45.4, 47.8, 49.2, 49.6, 71.2, 79.8, 82.4.



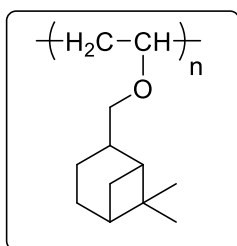
Полимер 7l [155]. Синтезирован по методу 1 (выход 133 мг (74%)) и методу 3 (выход 3.2 г (99%)), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.57 – 2.14 (м, 18H), 3.10 (с, 1H), 3.67 (с, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.9, 22.3, 26.4, 31.5, 39.6, 41.6, 48.9, 49.6, 74.6, 88.4.



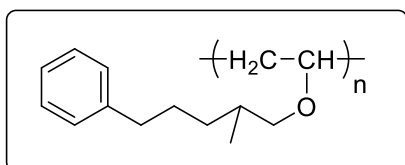
Полимер 7m. Синтезирован по методу 1 (выход 208 мг (85%)), бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.88 (д, $J = 4.6$ Гц, 3H), 1.00 – 1.22 (м, 1H), 1.22 – 1.43 (м, 2H), 1.41 – 1.72 (м, 10H), 1.70 – 2.10 (м, 3H), 3.23 – 3.67 (м, 3H), 4.97 – 5.16 (м, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 17.8, 19.8, 25.6, 25.8, 29.9, 37.6, 38.9 – 40.6, 41.2 – 42.4, 66.6 – 68.6, 73.9, 124.0 – 125.7, 131.0.



Полимер 7n. Синтезирован по методу 1 (выход 176 мг (71%)), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: -0.21 – 0.08 (м, 2H), 0.34 – 0.62 (м, 3H), 0.64 – 0.81 (м, 3H), 0.81 – 1.26 (м, 12H), 1.26 – 1.52 (м, 2H), 1.52 – 1.71 (м, 1H), 1.71 – 1.98 (м, 2H), 2.86 – 3.66 (м, 3H).



Полимер 7o. Синтезирован по методу 1 (выход 149 мг (82%)), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.91 (д, $J = 9.4$ Гц, 1H), 0.97 (с, 3H), 1.18 (с, 3H), 1.35 – 1.61 (м, 2H), 1.69 – 2.11 (м, 6H), 2.13 – 2.45 (м, 2H), 3.05 – 3.72 (м, 3H).



Полимер 7p. Синтезирован по методу 1 (выход 147 мг (72%)), вязкая белая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.87 (с, 3H), 1.10 (с, 1H), 1.30 – 1.73 (м, 5H), 1.83 (с, 1H), 2.39 – 2.65 (м, 2H), 2.88 – 3.73 (м, 3H), 7.11 (т, $J = 8.0$ Гц, 3H), 7.21 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H).

Кросс-сшитый полимер 7r. Получен из винилового эфира **5r-II** по методу 2. Выход 96 мг (71%), белый порошок. В органических растворителях не растворим.

3.9. Пиролиз полимеров

Все операции проводили в атмосфере аргона. Трубочатую печь предварительно нагрели до 750 °С. Затем в дальнюю часть кварцевой трубки помещали образец полимера и трубку задвигали в печь (в случае полимеров **7k** и **7o**

сначала нагревали конец трубки, в котором нет пробы, а затем задвигали трубку дальше и нагревали часть с пробой).

Пиролиз полимера 7f: загрузка 25 мг, быстрый нагрев до 415 °С, затем в течение 5 минут нагрев до 650 °С, затем еще 5 мин до 720 °С, далее очень медленное повышение температуры. В течение первых минут наблюдали появление желтой жидкости на стенках выдвинутой части трубки и выделение небольшого количества белого дыма. После 30 минут пиролиза трубку вынимали и охлаждали. В части трубки, в которой изначально была навеска, после пиролиза вещество отсутствовало. Жидкую часть смывали хлористым метиленом, растворитель упарили и смесь анализировали с помощью ЯМР ^1H и ГХ-МС.

Пиролиз полимеров 7k и 7o: загрузка 20 мг, быстрый нагрев до 745 °С, далее очень медленное повышение температуры. В течение первых минут наблюдали появление желтой жидкости на стенках выдвинутой части трубки и в случае полимера 7k большое количество белого дыма. После 30 минут пиролиза трубку вынимали и охлаждали. В части трубки, в которой изначально была навеска, после пиролиза вещество отсутствовало. Жидкую часть смывали хлористым метиленом, растворитель упарили и смесь анализировали с помощью ЯМР ^1H и ГХ-МС.

Пиролиз полимера 7k (150 мг): пиролиз проводили при 400 °С в кварцевой трубке, с одной стороны которой осуществлялась непрерывная подача аргона, а с другая сторона была последовательно соединена с 3-мя ловушками: первая охлаждалась льдом, вторая наполнена 5 мл CDCl_3 , третья – 1 мл C_6D_6 . Загрузка полимера составила 150 мг. После пиролиза оставался твердый остаток, нерастворимый в хлористом метиле (3 мг). Жидкая часть из первой ловушки, объединенная с частью, вымытой из трубки хлористым метиленом, после упаривания составила 117 мг. Содержимое ловушек 2 и 3, а также часть, вымытую хлористым метиленом, анализировали с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C , а также ГХ-МС.

Пиролиз полимера 7f (300 мг): пиролиз проводили при 450 °С в кварцевой трубке, соединенной с аргоном и ловушкой, охлаждаемой до -40 °С с помощью криостата. 300 мг полимера загружали в дальнюю часть трубки, после чего трубку помещали в предварительно прогретую печь. Пиролиз проводили в течение получаса. Жидкую часть (172 мг (выход 67% в пересчете на спирт)) вымыли из трубки метанолом и использовали для дальнейшего восстановления. После пиролиза в трубке осталось 31 мг (10%) твердого остатка.

3.10. Получение материала для 3D-печати из полученных полимеров

Добавление пластификатора к полимеру. 10 г полимера **7f** смешивали в ступке с 3 г пластификатора (ментол или ментон). После чего смесь помещали в печь, разогретую до 100 °С, где перемешивали размягченную массу до гомогенизации. После остывания композиционный материал измельчали до кусочков размером около 2 × 3 × 3 мм, пригодных для экструдера.

Вытягивание филамента для 3D-печати. 15–20 г материала в виде небольших кусочков пропускали через нагретый до 75 °С экструдер (для композита из полимера **7f** с добавлением 30 масс% ментола) до получения филамента диаметром 1.6–1.8 мм без видимых неровностей (обычно 3–10 циклов).

3D-печать. Печать полученным материалом проводили прямой подачей филамента непосредственно в сопло принтера. Оптимальные условия печати для композита из полимера **7f** с добавлением 30 масс% ментола: толщина слоя – 0.2 мм, температура сопла – 125 °С, температура поверхности стола – 40 °С, обдув 60%, скорость движения печатной головки 10 мм/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Реакция нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к ацетилену из карбида кальция протекает как при добавлении основания, так и без него.

2. Гидролиз карбида кальция с помощью D_2O в синтезе фосфиновых лигандов позволяет вводить метку дейтерия в образующийся 1,2-бис(фосфиноксид)этан. Варьируя соотношение ДМСО- d_6 к диоксану, можно вводить разное количество атомов дейтерия в продукт. Восстановление полученного фосфиноксида и последующее комплексообразование не влияет на метку дейтерия.

3. Реакции винилирования спиртов с помощью карбида кальция могут протекать в отсутствие растворителя.

4. Пиролиз полимеров, полученных из виниловых эфиров терпеновых спиртов, приводит в основном к смеси исходного спирта и соответствующего карбонильного соединения. Восстановление данной смеси позволяет повторно получать полимер из образующегося спирта с теми же характеристиками.

В диссертационной работе были достигнуты следующие результаты:

1. Разработан способ синтеза как меченных, так и немеченных дейтерием фосфиновых лигандов с помощью реакции нуклеофильного присоединения фосфиноксидов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция.

2. Разработан циклический способ получения ацетальдегида с использованием последовательности реакций винилирования спиртов с помощью карбида кальция и гидролиза полученных виниловых эфиров в кислой среде с полной рециркуляцией продуктов без применения растворителей.

3. Разработан метод синтеза и переработки полимеров из возобновляемого сырья: природных спиртов и карбида кальция. Показано, что полученные полимеры могут быть использованы для создания материала для 3D-печати.

Можно заключить, что основные задачи диссертационного исследования были выполнены, цель достигнута. Полученные результаты могут быть полезны для органического синтеза и химической промышленности.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2,5-ДГМФ	-	2,5-ди(гидроксиметил)фуран
3D	-	3-dimensional (трехмерный)
5-ГМФ	-	5-гидроксиметилфурфурол
ABS	-	акрилонитрилбутадиенстирол
Ac	-	ацетил
Alk	-	алкил
Ar	-	арил
Bu	-	бутил
D	-	дисперсность
DI	-	степень включения дейтерия
DPPE	-	1,2-бис(дифенилфосфино)этан
ESI	-	ионизация электрораспылением
Et	-	этил
FDM	-	fused deposition modeling (моделирование методом наплавления)
H_+	-	функция кислотности Гаммета
Het	-	гетероцикл
Me	-	метил
M_n	-	среднечисловая молекулярная масса
M_w	-	средневесовая молекулярная масса
Nu	-	нуклеофил
PETG	-	полиэтилентерефталатгликоль
Ph	-	фенил
PLA	-	полилактид
Pr	-	пропил
TEMPO	-	(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
Tg	-	температура стеклования
η	-	выход
АИБН	-	азобисизобутиронитрил
атм	-	атмосфера
В.Э.	-	виниловый эфир
г	-	грамм
ГМФТА	-	гексаметилфосфортриамид
ГПХ	-	гель-проникающая хроматография
ГХ-МС	-	газовая хромато-масс спектрометрия
ДМАА	-	диметилацетамид
ДМСО	-	диметилсульфоксид
ДМФА	-	диметилформаид

ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия
КССВ	- константа спин-спинового взаимодействия
л	- литр
М1	- ментол
М2	- ментон
масс%	- массовые проценты
мг	- миллиграмм
мин	- минута
мл	- миллилитр
молн%	- мольные проценты
ПМВЭ	- поли(виниловый эфир ментола)
РСА	- рентгеноструктурный анализ
РФА	- рентгенофазовый анализ
РЦ	- ресурсный центр
СЭМ	- сканирующий электронный микроскоп
Т кип.	- температура кипения
Т пл.	- температура плавления
ТГА	- термогравиметрический анализ
ТГФ	- тетрагидрофуран
ТМА	- термомеханический анализ
<i>трет</i>	- третичный
ТСХ	- тонкослойная хроматография
ч	- час
ЯМР	- ядерный магнитный резонанс

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертационная работа выполнена на базе научной лаборатории кластерного катализа Института химии СПбГУ при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20003) и СПбГУ (Pure ID: 92285019).

Особую благодарность автор выражает руководителю лаборатории академику РАН Ананикову В.П. за возможность реализации важной и интересной темы, мотивацию, создание особой позитивной атмосферы и профессиональное развитие, а также своему научному руководителю д.х.н. Родыгину К.С. за передачу опыта написания статей и генерации идей, тщательное обсуждение полученных результатов, длительные научные дискуссии и возможность самостоятельной работы над статьями.

Также автор выражает глубокую признательность своим коллегам – Самойленко Д.Е. за моральную поддержку, помощь в 3D-печати, ценные советы и содержательные дискуссии, Метляевой С.А. за передачу опыта работы по винилированию терпеновых спиртов и создание позитивного настроения, к.х.н. Миняеву М.Е. за описание данных РСА, Скворцовой И. за совместное написание статьи. Отдельная благодарность к.х.н. Рожкову А.В. за тщательное рецензирование данной работы, ценные советы и моральную поддержку.

Диссертант благодарит свою семью и друзей за неоценимую поддержку, понимание и мотивацию на протяжении всего периода научной работы.

Исследование полученных соединений выполнено в РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» СПбГУ.

Автор выражает благодарность всем членам научной группы лаборатории кластерного катализа Института химии СПбГУ за плодотворную совместную работу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trotuş, I.T. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited / I.-T. Trotuş, T. Zimmermann, F. Schüth // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – № 3. – P. 1761-1782. doi: 10.1021/cr400357r.
2. Schobert, H. Production of Acetylene and Acetylene-based Chemicals from Coal / H. Schobert // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – № 3. – P. 1743-1760. doi: 10.1021/cr400276u.
3. Trofimov, B.A. Reactions of Acetylene in Superbasic Media / B.A. Trofimov // *Russ. Chem. Rev.* – 1981. – Vol. 50. – № 2. – P. 138. doi: 10.1070/RC1981v050n02ABEH002551.
4. Bedenko, S.P. Modern Processes for Petrochemistry Based on Acetylene (A Review) / S.P. Bedenko, K.I. Dement'ev, A.L. Maximov // *Pet. Chem.* – 2022. – Vol. 62. – № 9. – P. 989-1026. doi: 10.1134/S0965544122090031.
5. Reppe, W. Vinylation. I. Vinyl ethers and vinyl esters / W. Reppe // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1956. – Vol. 601. – №. – P. 84-111.
6. Shostakovskii, M.F. ADDITION OF ALCOHOLS AND MERCAPTANS / M.F. Shostakovskii, A.V. Bogdanova, G.I. Plotnikova // *Russ. Chem. Rev.* – 1964. – Vol. 33. – № 2. – P. 66. doi: 10.1070/RC1964v033n02ABEH001378.
7. Trofimov, B.A. Reactions of acetylenes in superbasic media. Recent advances / B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 83. – № 7. – P. 600–619. doi: 10.1070/RC2014v083n07ABEH004425.
8. Трофимов, Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена / Б.А. Трофимов // *Журн. орг. хим.* – 1986. – Т. 22. – № 9. – С. 1991-2006.
9. Trofimov, B.A. Acetylene: new prospects of classical reactions / B.A. Trofimov, N.K. Gusarova // *Russ. Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 76. – № 6. – P. 507-527. doi: 10.1070/RC2007v076n06ABEH003712.
10. Трофимов, Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы / Б.А. Трофимов // *Совр. пробл. орг. хим.* – 2004. – Т. 14. – С. 131.

11. Trofimov, B.A. Acetylene and its Derivatives in Reactions with Nucleophiles: Recent Advances and Current Trends / B.A. Trofimov // *Curr. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 6. – № 13. – P. 1121-1162. doi: 10.2174/1385272023373581.
12. Trofimov, B.A. Synthesis and Thermal Stability of O-Vinylketoximes / B.A. Trofimov, A.b.I. Mikhaleva, A.M. Vasil'tsov, E.Y. Schmidt, O.g.A. Tarasova, L.V. Morozova, L.N. Sobenina, T. Preiss, J. Henkelmann // *Synthesis.* – 2000. – Vol. 2000. – № 8. – P. 1125-1132. doi: 10.1055/s-2000-6330.
13. Шостаковский, М.Ф. Простые финиловые эфиры / М.Ф. Шостаковский. – Москва: АН СССР, 1952. – 280 с.
14. Ledovskaya, M.S. Methods for the synthesis of O-, S- and N-vinyl derivatives / M.S. Ledovskaya, V.V. Voronin, K.S. Rodygin // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 87. – № 2. – P. 167-191. doi: 10.1070/RCR4782.
15. Тарасова, О.А. Гидратационная тримеризация ацетилена в суперосновных средах. IV. Винилоксиалкины, аллены и 1,3-диены из альдегидов и ацетилена в одну препаративную стадию / О.А. Тарасова, Б.А. Трофимов, В.В. Кейко, С.В. Амосова // *Журн. орг. хим.* – 1991. – Т. 27. – № 6. – С. 1180-1183.
16. Trofimov, B.A. Direct vinylation of glucose derivatives with acetylene / B.A. Trofimov, L.N. Parshina, L.A. Oparina, A.P. Tantsyrev, Marina Y. Khil'ko, O.V. Vysotskaya, A.V. Stepanov, N.K. Gusarova, J. Henkelmann // *Tetrahedron.* – 2007. – Vol. 63. – № 47. – P. 11661-11665. doi: 10.1016/j.tet.2007.08.107.
17. Van Daalen, J.J. Chemistry of acetylenic ethers LII acetylenic tert. Butyl ethers and some other acetylenic ethers with branched alkyl groups: Some remarks concerning the preparation and the pyrolysis of acetylenic ethers / J.J. van Daalen, A. Kraak, J.F. Arens // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1961. – Vol. 80. – № 8. – P. 810-818. doi: 10.1002/recl.19610800802.
18. Trofimov, B.A. Base-catalyzed O-vinylation of tertiary propargylic alcohols with acetylene: First examples / B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt, E.V. Skital'tseva, I.A. Bidusenko, N.V. Zorina, A.I. Mikhaleva // *Mendeleev Commun.* – 2012. – Vol. 22. – № 2. – P. 62-63. doi: 10.1016/j.mencom.2012.03.002.

19. Pat.US2153993A. Production of N-vinyl Compounds / W. Reppe, E. Keyssner. - 1936.
20. Schmidt, E.Yu. Improved method for the synthesis of 1-vinylindole / E.Y. Schmidt, N.I. Protsuk, A.M. Vasil'tsov, A.V. Ivanov, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov // Chem. Heterocycl. Comp. – 2013. – Vol. 49. – № 3. – P. 404-407. doi: 10.1007/s10593-013-1260-y.
21. Pat.US2317804A. N-vinyl lactams / W. Reppe, H. Kraikallz, O. Dornhelm, R. Sauerbier. - 1943.
22. Sitte, N.A. Phosphine-Catalyzed Vinylation at Low Acetylene Pressure / N.A. Sitte, M. Menche, P. Tužina, F. Bienewald, A. Schäfer, P. Comba, F. Rominger, A.S.K. Hashmi, T. Schaub // J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 86. – № 18. – P. 13041-13055. doi: 10.1021/acs.joc.1c01807.
23. Lin, J.W.P. Synthesis, characterization, and polymerization of N-vinylarylamines / J.W.P. Lin // J. Polym. Sci. – 1979. – Vol. 17. – № 12. – P. 3797-3810. doi: 10.1002/pol.1979.170171201.
24. Stepanova, Z.V. New synthesis of 1-vinyl- and 1,3-divinyluracils / Z.V. Stepanova, G.G. Skvortsova, V.K. Voronov, A.V. Afonin // Chem. Heterocycl. Comp. – 1986. – Vol. 22. – № 4. – P. 469-470. doi: 10.1007/BF00542799.
25. Шостаковский, М.Ф. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 13. Общий метод синтеза тиовиниловых эфиров / М.Ф. Шостаковский, Е.Н. Прилежаева // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1955. – № 5. – С. 906-912.
26. Шостаковский, М.Ф. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 10. Синтез и некоторые превращения винилэтилсульфида / М.Ф. Шостаковский, Е.Н. Прилежаева, Н.И. Уварова // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1954. – № 3. – С. 526-534.
27. Gusarova, N.K. Highly efficient atom economical “green chemistry” synthesis of vinyl sulfides from thiols and acetylene in water / N.K. Gusarova, N.A. Chernysheva, S.V. Yas'ko, B.A. Trofimov // Russ. Chem. Bull. – 2013. – Vol. 62. – № 2. – P. 438-440. doi: 10.1007/s11172-013-0059-4.

28. Schneider, H.J. Vinyl Sulfides. I. A “One-Step” Synthesis from Halides / H.J. Schneider, J.J. Bagnell, G.C. Murdoch // *J. Org. Chem.* – 1961. – Vol. 26. – № 6. – P. 1980-1982. doi: 10.1021/jo01065a071.
29. Trofimov, B.A. Divinyl Sulfide: Synthesis, Properties, and Applications / B.A. Trofimov, S.V. Amosova // *Sulfur reports.* – 1984. – Vol. 3. – № 9. – P. 323-393. doi: 10.1080/01961778408082463.
30. Trofimov, B.A. Chalcogenation in Multiphase Superbase Systems / B.A. Trofimov // *Sulfur reports.* – 1992. – Vol. 11. – № 2. – P. 207-227. doi: 10.1080/01961779208046184.
31. Trofimov, B.A. Acetylenes in the Superbase-Promoted Assembly of Carbocycles and Heterocycles / B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt // *Acc. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 51. – № 5. – P. 1117-1130. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00618.
32. Trofimov, B.A. Base-Catalyzed Stereoselective Vinylation of Ketones with Arylacetylenes: A New C(sp³)-C(sp²) Bond-Forming Reaction / B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt, I.A. Ushakov, N.V. Zorina, E.V. Skital'tseva, N.I. Protsuk, A.I. Mikhaleva // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. – № 28. – P. 8516-8521. doi: 10.1002/chem.201000227.
33. Trofimov, B.A. Transition-Metal-Free Superbase-Promoted Stereoselective α -Vinylation of Ketones with Arylacetylenes: A General Strategy for Synthesis of β,γ -Unsaturated Ketones / B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt, N.V. Zorina, E.V. Ivanova, I.A. Ushakov // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77. – № 16. – P. 6880-6886. doi: 10.1021/jo301005p.
34. Schmidt, E.Yu. Polycyclic bridgehead acetals with enol functionality: one-pot assembly from aliphatic ketones and acetylene in KOH/DMSO suspension / E.Y. Schmidt, I.A. Bidusenko, N.A. Cherimichkina, I.A. Ushakov, B.A. Trofimov // *Tetrahedron.* – 2016. – Vol. 72. – № 30. – P. 4510-4517. doi: 10.1016/j.tet.2016.06.010.
35. Schmidt, E.Yu. Base-Catalyzed Domino Cyclization of Acetylenes with Ketones to Functionalized Cyclopentenenes / E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov, I.A. Bidusenko,

- N.A. Cherimichkina, I.A. Ushakov, N.I. Protzuk, Y.V. Gatilov // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16. – № 15. – P. 4040-4043. doi: 10.1021/ol501881e.
36. Schmidt, E.Yu. Furans Conjugated with Bulky Aromatic Systems: One-Pot Synthesis from Ketones and Acetylene / E.Y. Schmidt, I.A. Bidusenko, N.A. Cherimichkina, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, B.A. Trofimov // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – № 45. – P. 15944-15946. doi: 10.1002/chem.201503256.
37. Trofimov, B.A. Cyclooligomerization of Acetylene with Acetonitrile to 2-Amino-3-(1-iminoethyl)-6-methylpyridine in the System KOH-CH₃CN / B.A. Trofimov, A.G. Mal'kina, A.V. Afonin, I.A. Ushakov, V.V. Nosyreva, V.K. Bel'skii // *Russ. J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 39. – № 9. – P. 1358-1359. doi: 10.1023/B:RUJO.0000010229.95022.bd.
38. Trofimov, B.A. Reactions of triads Se₈-KOH-DMSO, Se₈-KOH-DMSO, Te-KOH-HMPA with acetylenes / B.A. Trofimov, S.V. Amosova, N.K. Gurasova, G.K. Musorin // *Tetrahedron.* – 1982. – Vol. 38. – № 5. – P. 713-718. doi: 10.1016/0040-4020(82)80214-7.
39. Trofimov, B.A. Elemental phosphorus–strong base as a system for the synthesis of organophosphorus compounds / B.A. Trofimov, T.N. Rakhmatulina, N.K. Gusarov, S.F. Malysheva // *Russ. Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 60. – № 12. – P. 1360. doi: 10.1070/RC1991v060n12ABEH001152.
40. Хачатрян, Р.А. Синтез третичных фосфинов и фосфиноксидов путем реакций нуклеофильного присоединения применением межфазных катализаторов или суперосновной среды / Р.А. Хачатрян, С.В. Саядян, Н.Ю. Григорян, М.Г. Инджикян // *Журн. общ. хим.* – 1988. – Т. 58. – № 11. – С. 2472-2478.
41. Gusarova, K.N. Competitive Deprotonation in Vicinal O=SCH₂CH₂P=O Moieties / K.N. Gusarova, A.N. Chernysheva, N.S. Arbuzova, V.B. Maria, F.S. Malysheva, A.N. Belogorlova, A.I. Ushakov, M.N. Vitkovskaya, B.V. Kobychiev, A.B. Trofimov // *Lett. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 3. – № 9. – P. 720-722. doi: 10.2174/157017806778700097.

42. Yoshimura, A. An efficient base-catalyzed double addition of H-phosphine oxides to alkynes / A. Yoshimura, Y. Saga, Y. Sato, A. Ogawa, T. Chen, L.-B. Han // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – Vol. 57. – № 30. – P. 3382-3384. doi: 10.1016/j.tetlet.2016.06.079.
43. Rodygin, K.S. Calcium Carbide: Versatile Synthetic Applications, Green Methodology and Sustainability / K.S. Rodygin, M.S. Ledovskaya, V.V. Voronin, K.A. Lotsman, V.P. Ananikov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2021. – Vol. 2021. – № 1. – P. 43-52. doi: 10.1002/ejoc.202001098.
44. Rodygin, K.S. Calcium Carbide: A Unique Reagent for Organic Synthesis and Nanotechnology / K.S. Rodygin, G. Werner, F.A. Kucherov, V.P. Ananikov // *Chem. Asian J.* – 2016. – Vol. 11. – № 7. – P. 965-976. doi: 10.1002/asia.201501323.
45. Rodygin, K.S. Towards Sustainable Carbon Return from Waste to Industry via C₂-Type Molecular Unit / K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, D.E. Samoylenko, V.M. Kuznetsov, V.P. Ananikov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 23. – № 19. – P. 11828. doi: 10.3390/ijms231911828.
46. Rodygin, K.S. Calcium-Based Sustainable Chemical Technologies for Total Carbon Recycling / K.S. Rodygin, Y.A. Vikenteva, V.P. Ananikov // *ChemSusChem.* – 2019. – Vol. 12. – № 8. – P. 1483-1516. doi: 10.1002/cssc.201802412.
47. Werner, G. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols / G. Werner, K.S. Rodygin, A.A. Kostin, E.G. Gordeev, A.S. Kashin, V.P. Ananikov // *Green Chem.* – 2017. – Vol. 19. – № 13. – P. 3032-3041. doi: 10.1039/C7GC00724H.
48. Voronin, V.V. [3 + 2]-Cycloaddition of in Situ Generated Nitrile Imines and Acetylene for Assembling of 1,3-Disubstituted Pyrazoles with Quantitative Deuterium Labeling / V.V. Voronin, M.S. Ledovskaya, E.G. Gordeev, K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // *J. Org. Chem.* – 2018. – Vol. 83. – № 7. – P. 3819-3828. doi: 10.1021/acs.joc.8b00155.

49. Ledovskaya, M.S. Calcium-mediated one-pot preparation of isoxazoles with deuterium incorporation / M.S. Ledovskaya, K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // *Org. Chem. Front.* – 2018. – Vol. 5. – № 2. – P. 226-231. doi: 10.1039/C7QO00705A.
50. Ledovskaya, M.S. Direct Synthesis of Deuterium-Labeled O-, S-, N-Vinyl Derivatives from Calcium Carbide / M.S. Ledovskaya, V.V. Voronin, K.S. Rodygin, A.V. Posvyatenko, K.S. Egorova, V.P. Ananikov // *Synthesis.* – 2019. – Vol. 51. – № 15. – P. 3001-3013. doi: 10.1055/s-0037-1611518.
51. Ledovskaya, M.S. Efficient labeling of organic molecules using ^{13}C elemental carbon: universal access to $^{13}\text{C}_2$ -labeled synthetic building blocks, polymers and pharmaceuticals / M.S. Ledovskaya, V.V. Voronin, K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // *Org. Chem. Front.* – 2020. – Vol. 7. – № 4. – P. 638-647. doi: 10.1039/C9QO01357A.
52. Ledovskaya, M.S. Calcium Carbide: From Elemental Carbon to Isotope-Economic Synthesis of $^{13}\text{C}_2$ -Labeled Heterocycles / M.S. Ledovskaya, V.V. Voronin, N.R. Valov, D.E. Samoylenko // *Chin. J. Chem.* – 2023. – Vol. 41. – № 21. – P. 2810-2818. doi: 10.1002/cjoc.202300261.
53. Gyrdaymova, Y.V. [$^{13}\text{C}+\text{D}$] Double Labeling with Calcium Carbide: Incorporation of Two Labels in One Step / Y.V. Gyrdaymova, D.E. Samoylenko, K.S. Rodygin // *Chem. Asian J.* – 2023. – Vol. 18. – № 3. – P. e202201063. doi: 10.1002/asia.202201063.
54. Rodygin, K.S. An efficient metal-free pathway to vinyl thioesters with calcium carbide as the acetylene source / K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – № 2. – P. 482-486. doi: 10.1039/C5GC01552A.
55. Rodygin, K.S. Calcium carbide as a convenient acetylene source in the synthesis of unsaturated sulfides, promising functionalized monomers / K.S. Rodygin, A.A. Kostin, V.P. Ananikov // *Mendeleev Commun.* – 2015. – Vol. 25. – № 6. – P. 415-416. doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.004.
56. Rodygin, K.S. Vinylation of a Secondary Amine Core with Calcium Carbide for Efficient Post-Modification and Access to Polymeric Materials / K.S. Rodygin, A.S.

- Bogachenkov, V.P. Ananikov // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – № 3. – P. 648. doi: 10.3390/molecules23030648.
57. Rodygin, K.S. A Green and Sustainable Route to Carbohydrate Vinyl Ethers for Accessing Bioinspired Materials with a Unique Microspherical Morphology / K.S. Rodygin, I. Werner, V.P. Ananikov // *ChemSusChem*. – 2018. – Vol. 11. – № 1. – P. 292-298. doi: 10.1002/cssc.201701489.
58. Gyrdaymova, Yu.V. Vinylation of Betulin with Calcium Carbide / Y.V. Gyrdaymova, K.S. Rodygin // *Dokl. Chem.* – 2022. – Vol. 506. – № 2. – P. 211-215. doi: 10.1134/S0012500822700124.
59. Rodygin, K.S. Vinylation of Selected Terpenols with Calcium Carbide / K.S. Rodygin // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – Vol. 87. – № 12. – P. 2881-2883. doi: 10.1134/S1070363217120210.
60. Rodygin, K.S. Synthesis of vinyl thioethers and bis-thioethenes from calcium carbide and disulfides / K.S. Rodygin, Y.V. Gyrdaymova, V.V. Zarubaev // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – № 5. – P. 476-478. doi: 10.1016/j.mencom.2017.09.015.
61. Teong, S.P. Calcium carbide and its recent advances in biomass conversion / S.P. Teong, Y. Zhang // *J. Biores. Bioprod.* – 2020. – Vol. 5. – № 2. – P. 96-100. doi: 10.1016/j.jobab.2020.04.002.
62. Zeng, F.-L. Recent Advances of Calcium Carbide in Organic Reactions / F.-L. Zeng, Q.-Y. Lv, X.-L. Chen, B. Yu // *Curr. Chin. Chem.* – 2021. – Vol. 1. – № 1. – P. 3-10. doi: 10.2174/2666001601999200817111836.
63. Mataka, R. Synthesis of vinyl ethers of alcohols using calcium carbide under superbasic catalytic conditions (KOH/DMSO) / R. Mataka, Y. Adachi, H. Matsubara // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. – № 9. – P. 2614-2618. doi: 10.1039/C5GC02977E.
64. Rattanangkool, E. An Atom-Economic Approach for Vinylation of Indoles and Phenols Using Calcium Carbide as Acetylene Surrogate / E. Rattanangkool, T. Vilaivan, M. Sukwattanasinitt, S. Wacharasindhu // *Eur. J. Org. Chem.* – 2016. – Vol. 2016. – № 25. – P. 4347-4353. doi: 10.1002/ejoc.201600666.

65. Teong, S.P. Direct vinylation of natural alcohols and derivatives with calcium carbide / S.P. Teong, A.Y.H. Chua, S. Deng, X. Li, Y. Zhang // *Green Chem.* – 2017. – Vol. 19. – № 7. – P. 1659-1662. doi: 10.1039/C6GC03579E.
66. Parshina, L.N. Towards C1 chemistry: methanol vinylation by CaC_2 in water in the presence of potassium or sodium carbonates / L.N. Parshina, L.A. Oparina, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2019. – Vol. 94. – № 6. – P. 1945-1950. doi: 10.1002/jctb.5976.
67. Teong, S.P. Vinylation of Aryl Ether (Lignin β -O-4 Linkage) and Epoxides with Calcium Carbide through C–O Bond Cleavage / S.P. Teong, J. Lim, Y. Zhang // *ChemSusChem.* – 2017. – Vol. 10. – № 16. – P. 3198-3201. doi: 10.1002/cssc.201701153.
68. Zhang, Z. Selective N-Monovinylation of Primary Aromatic Amides Using Calcium Carbide as an Alkyne Source / Z. Zhang, F. Wen, H. Liu, Z. Li // *ChemistrySelect.* – 2022. – Vol. 7. – № 26. – P. e202201463. doi: 10.1002/slct.202201463.
69. Liao, H. N-vinylation of aromatic sulfonamides using calcium carbide as a concise solid alkyne source / H. Liao, Z. Li // *Tetrahedron Lett.* – 2023. – Vol. 120. – №. – P. 154445. doi: 10.1016/j.tetlet.2023.154445.
70. Kirillov, E. Recent advances in applications of vinyl ether monomers for precise synthesis of custom-tailored polymers / E. Kirillov, K. Rodygin, V. Ananikov // *Eur. Polym. J.* – 2020. – Vol. 136. – №. – P. 109872. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109872.
71. Voronin, V.V. Examining the vinyl moiety as a protecting group for hydroxyl (–OH) functionality under basic conditions / V.V. Voronin, M.S. Ledovskaya, K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // *Org. Chem. Front.* – 2020. – Vol. 7. – № 11. – P. 1334-1342. doi: 10.1039/D0QO00202J.
72. Khachatryan, R.A. Synthesis of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and 1,2-bis(diphenylphosphinyl)ethane from acetylene using phase-transfer catalysis or superbasic media / R.A. Khachatryan, S.V. Sayadyan, N.Y. Grigoryan, M.G. Indzhikyan // *Arm. Khim. Zh.* – 1986. – Vol. 39. – № 4. – P. 258-259.

73. Khachatryan, R.A. Synthesis of tertiary phosphines and phosphine oxides by nucleophilic addition reactions by using phase-transfer catalysts or a superbasic medium / R.A. Khachatryan, S.V. Sayadyan, N.Y. Grigoryan, M.G. Indzhikyan // *Russ. J. Gen. Chem.* – 1988. – Vol. 58. – № 11. – P. 2472-2478.
74. Folest, J.C. Electrochemical synthesis of tertiary phosphine from organic halides and chlorophosphines / J.C. Folest, J.Y. Nedelec, J. Perichon // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol. 28. – № 17. – P. 1885-1886. doi: 10.1016/S0040-4039(00)96000-3.
75. Pat.CN104558030. A method for preparing bis(diphenylphosphino)alkane / X. Xuan, R. Liang, Y. Li, P. Zhao, Y. Cui. - 2015.
76. Vidal, A. Transmembrane Chloride Transport by Diphosphine-Pd(II) Complexes: Effect of the Ligand Geometry / A. Vidal, M. Tosolini, G. Balducci, P. Tecilla // *Eur. J. Org. Chem.* – 2022. – Vol. 2022. – № 44. – P. e202201121. doi: 10.1002/ejoc.202201121.
77. Bunlaksananusorn, T. t-BuOK-catalyzed addition phosphines to functionalized alkenes: a convenient synthesis of polyfunctional phosphine derivatives / T. Bunlaksananusorn, P. Knochel // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – № 33. – P. 5817-5819. doi: 10.1016/S0040-4039(02)01177-2.
78. Bacci, M. Infrared spectra of $(C_6H_5)PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ and $(C_6H_5)_2PCD_2CD_2P(C_6H_5)_2$ / M. Bacci // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 1972. – Vol. 28. – № 11. – P. 2286-2289. doi: 10.1016/0584-8539(72)80205-8.
79. Pat.CN110041363. Preparation process of bis(diphenyl)phosphine / Q. Chen. - 2019.
80. Honaker, M.T. CsOH-promoted P-alkylation: a convenient and highly efficient synthesis of tertiary phosphines / M.T. Honaker, B.J. Sandefur, J.L. Hargett, A.L. McDaniel, R.N. Salvatore // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44. – № 46. – P. 8373-8377. doi: 10.1016/j.tetlet.2003.09.117.
81. Honaker, M.T. A MILD AND EFFICIENT CsOH-PROMOTED SYNTHESIS OF DITERTIARY PHOSPHINES / M.T. Honaker, R.N. Salvatore // *Phosphorus*

Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2004. – Vol. 179. – № 2. – P. 277-283. doi: 10.1080/10426500490262261.

82. Baldwin, L. C. Synthesis of 1,2-bis[(diorgano)phosphino]ethanes *via* Michaelis–Arbuzov type rearrangements / L.C. Baldwin, M.J. Fink // J. Organomet. Chem. – 2002. – Vol. 646. – № 1. – P. 230-238. doi: 10.1016/S0022-328X(01)01431-0.

83. Krishnamurti, V. Siladifluoromethylation and Deoxo-trifluoromethylation of PV–H Compounds with TMSCF₃: Route to PV–CF₂– Transfer Reagents and P–CF₃ Compounds / V. Krishnamurti, C. Barrett, G.K.S. Prakash // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – № 5. – P. 1526-1529. doi: 10.1021/acs.orglett.9b00381.

84. Busacca, C.A. A Superior Method for the Reduction of Secondary Phosphine Oxides / C.A. Busacca, J.C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C.H. Senanayake // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7. – № 19. – P. 4277-4280. doi: 10.1021/ol0517832.

85. Zhang, D. Preparation of O-Protected Cyanohydrins by Aerobic Oxidation of α -Substituted Malononitriles in the Presence of Diarylphosphine Oxides / D. Zhang, M. Lian, J. Liu, S. Tang, G. Liu, C. Ma, Q. Meng, H. Peng, D. Zhu // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – № 8. – P. 2597-2601. doi: 10.1021/acs.orglett.9b00569.

86. Rauhut, M.M. Oxidation of Secondary Phosphines to Secondary Phosphine Oxides¹ / M.M. Rauhut, H.A. Currier // J. Org. Chem. – 1961. – Vol. 26. – № 11. – P. 4626-4628. doi: 10.1021/jo01069a102.

87. Voronin, V.V. Cycloaddition Reactions of in situ Generated C₂D₂ in Dioxane: Efficient Synthetic Approach to D₂-Labeled Nitrogen Heterocycles / V.V. Voronin, M.S. Ledovskaya, K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // Eur. J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 2021. – № 41. – P. 5640-5648. doi: 10.1002/ejoc.202101085.

88. Klingenberg, M.A. 1,4-Dihydrophosphinolines and their complexes with group 10 metals / M.A. Klingenberg, A.S. Bogachenkov, M.A. Kinzhalov, A.V. Vasilyev, V.P. Boyarskiy // New J. Chem. – 2016. – Vol. 40. – № 4. – P. 3336-3342. doi: 10.1039/C5NJ03038B.

89. Pelizzi, C. Crystal structures of two forms of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane / C. Pelizzi, G. Pelizzi // *Acta Crystallogr. B.* – 1979. – Vol. 35. – № 8. – P. 1785-1790. doi: 10.1107/S0567740879007779.
90. Van Hecke, G. R. Ditertiary Phosphine Complexes of Nickel. Spectral, Magnetic, and Proton Resonance Studies. A Planar-Tetrahedral Equilibrium / G.R. Van Hecke, W.D. Horrocks // *Inorg. Chem.* – 1966. – Vol. 5. – № 11. – P. 1968-1974. doi: 10.1021/ic50045a029.
91. Westland, A.D. 562. Five-co-ordinate palladium(II) and platinum(II) / A.D. Westland // *J. Chem. Soc.* – 1965. – P. 3060-3067. doi: 10.1039/JR9650003060.
92. Steffen, W.L. Crystal and molecular structures of dichloro[bis(diphenylphosphino)methane]palladium(II), dichloro[bis(diphenylphosphino)ethane]palladium(II), and dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propane]palladium(II) / W.L. Steffen, G.J. Palenik // *Inorg. Chem.* – 1976. – Vol. 15. – № 10. – P. 2432-2439. doi: 10.1021/ic50164a025.
93. Lotsman, K.A. Atom-economical synthesis of 1,2-bis(phosphine oxide)ethanes from calcium carbide with straightforward access to deuterium- and ¹³C-labeled bidentate phosphorus ligands and metal complexes / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin, I. Skvortsova, A.M. Kuts kaya, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov // *Org. Chem. Front.* – 2023. – Vol. 10. – № 4. – P. 1022-1033. doi: 10.1039/D2QO01652D.
94. Kresge, A.J. The hydrolysis of ethyl vinyl ether. Part I. Reaction mechanism / A.J. Kresge, Y. Chiang // *J. Chem. Soc. B.* – 1967. – P. 53-57. doi: 10.1039/J29670000053.
95. DE705273, Acetaldehyde / W. Reppe, H. Ufer. - 1941.
96. Keith, J.A. The Mechanism of the Wacker Reaction: A Tale of Two Hydroxypalladations / J.A. Keith, P.M. Henry // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – № 48. – P. 9038-9049. doi: 10.1002/anie.200902194.
97. Stahl, S.S. Oxygenation of Nitrogen-Coordinated Palladium(0): Synthetic, Structural, and Mechanistic Studies and Implications for Aerobic Oxidation Catalysis / S.S. Stahl, J.L. Thorman, R.C. Nelson, M.A. Kozee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – № 29. – P. 7188-7189. doi: 10.1021/ja015683c.

98. Khan, M.M.T. Hydration of acetylene to acetaldehyde using $K[Ru^{III}(EDTA-H)Cl]_2 \cdot H_2O$ / M.M.T. Khan, S.B. Halligudi, S. Shukla // *J. Mol. Catal.* – 1990. – Vol. 58. – № 3. – P. 299-305. doi: 10.1016/0304-5102(90)85019-E.
99. Wang, Q. A novel and effective Zn/PEI-MCM catalyst for the acetylene hydration to acetaldehyde / Q. Wang, M. Zhu, B. Dai, J. Zhang // *Chin. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 30. – № 6. – P. 1244-1248. doi: 10.1016/j.cclet.2019.03.049.
100. Yee, K.-K. Room-temperature acetylene hydration by a Hg(ii)-laced metal-organic framework / K.-K. Yee, Y.-L. Wong, M. Zha, R.Y. Adhikari, M.T. Tuominen, J. He, Z. Xu // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 51. – № 54. – P. 10941-10944. doi: 10.1039/C5CC03943F.
101. Abdullahi, I. Partial oxidation of ethanol to acetaldehyde over surface-modified single-walled carbon nanotubes / I. Abdullahi, T.J. Davis, D.M. Yun, J.E. Herrera // *Appl. Catal.* – 2014. – Vol. 469. – №. – P. 8-17. doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.027.
102. Chimentão, R.J. Oxidation of ethanol to acetaldehyde over Na-promoted vanadium oxide catalysts / R.J. Chimentão, J.E. Herrera, J.H. Kwak, F. Medina, Y. Wang, C.H.F. Peden // *Appl. Catal.* – 2007. – Vol. 332. – № 2. – P. 263-272. doi: 10.1016/j.apcata.2007.08.024.
103. Gong, J. Selective Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde on Gold / J. Gong, C.B. Mullins // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – № 49. – P. 16458-16459. doi: 10.1021/ja805303s.
104. Guan, Y. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde by Au–Ir catalysts / Y. Guan, E.J.M. Hensen // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 305. – №. – P. 135-145. doi: 10.1016/j.jcat.2013.04.023.
105. Liu, P. Highly Efficient and Robust Au/MgCuCr₂O₄ Catalyst for Gas-Phase Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde / P. Liu, E.J.M. Hensen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 38. – P. 14032-14035. doi: 10.1021/ja406820f.
106. Redina, E.A. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde over Au–Cu catalysts prepared by a redox method / E.A. Redina, A.A. Greish, I.V. Mishin, G.I. Kapustin, O.P. Tkachenko, O.A. Kirichenko, L.M. Kustov // *Catal. Today.* – 2015. – Vol. 241. – №. – P. 246-254. doi: 10.1016/j.cattod.2013.11.065.

107. Klinthongchai, Y. Synthesis, characteristics and application of mesocellular foam carbon (MCF-C) as catalyst for dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde / Y. Klinthongchai, S. Prichanont, P. Praserttham, B. Jongsomjit // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 8. – № 3. – P. 103752. doi: 10.1016/j.jece.2020.103752.
108. Ouyang, M. Atomically Dispersed Pd Supported on Zinc Oxide for Selective Nonoxidative Ethanol Dehydrogenation / M. Ouyang, S. Cao, S. Yang, M. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – Vol. 59. – № 6. – P. 2648-2656. doi: 10.1021/acs.iecr.9b05202.
109. Sun, J. Direct Conversion of Bio-ethanol to Isobutene on Nanosized Zn_xZr_yO_z Mixed Oxides with Balanced Acid–Base Sites / J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C.H.F. Peden, Y. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 29. – P. 11096-11099. doi: 10.1021/ja204235v.
110. Katryniok, B. Highly efficient catalyst for the decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde / B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. – № 11. – P. 1910-1913. doi: 10.1039/C0GC00203H.
111. Tang, C. Sustainable production of acetaldehyde from lactic acid over the carbon catalysts / C. Tang, J. Peng, X. Li, Z. Zhai, H. Gao, W. Bai, N. Jiang, Y. Liao // *Korean J. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 33. – № 1. – P. 99-106. doi: 10.1007/s11814-015-0094-y.
112. Zhai, Z. Decarbonylation of Lactic Acid to Acetaldehyde over Aluminum Sulfate Catalyst / Z. Zhai, X. Li, C. Tang, J. Peng, N. Jiang, W. Bai, H. Gao, Y. Liao // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – № 25. – P. 10318-10327. doi: 10.1021/ie500988q.
113. Chiang, Y. Vinyl ether hydrolysis. XII. Use of cis-trans isomerism to probe the reaction mechanism / Y. Chiang, A.J. Kresge, C.I. Young // *Can. J. Chem.* – 1978. – Vol. 56. – № 4. – P. 461-464. doi: 10.1139/v78-074.
114. Jones, D.M. The mechanism of vinyl ether hydrolysis / D.M. Jones, N.F. Wood // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 5400-5403. doi: 10.1039/jr9640005400.
115. Chiang, Y. Vinyl ether hydrolysis. XXIX. 1-Methoxy-1,3-butadiene: reaction mechanism and implication for hydrolysis of the mutagen fecapentaene-12 / Y.

Chiang, R. Eliason, G.H.X. Guo, A.J. Kresge // *Can. J. Chem.* – 1994. – Vol. 72. – № 7. – P. 1632-1636. doi: 10.1139/v94-205.

116. Serrano-Ruiz, M. Synthesis, reactivity and catalytic properties of the allenylidene $[\text{Ru}(\text{CCCPh}_2)\text{Cp}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) / M. Serrano-Ruiz, C. Lidrissi, S. Mañas, M. Peruzzini, A. Romerosa // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 751. – №. – P. 654-661. doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.08.040.

117. Schmidt, C. First deuterated drug approved / C. Schmidt // *Nat. Biotechnol.* – 2017. – Vol. 35. – № 6. – P. 493-494. doi: 10.1038/nbt0617-493.

118. Capon, B. Generation of vinyl alcohol in solution and its slow conversion into acetaldehyde / B. Capon, D.S. Rycroft, T.W. Watson // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1979. – № 16. – P. 724-725. doi: 10.1039/c39790000724.

119. Makowska, A. Isotope Effects on Miscibility of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate with Butanols / A. Makowska, A. Siporska, J. Szydłowski // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – № 34. – P. 17195-17199. doi: 10.1021/jp0622987.

120. Milewska, A. Deuterium Isotope Effects on Miscibility Curves of Nitromethane + Pentanol and Nitromethane + Isobutanol / A. Milewska, J. Szydłowski // *J. Chem. Eng. Data.* – 1999. – Vol. 44. – № 3. – P. 505-508. doi: 10.1021/je980264p.

121. Rodygin, K.S. Towards Sustainable Carbon Return from Waste to Industry via C₂-Type Molecular Unit / K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, D.E. Samoylenko, V.M. Kuznetsov, V.P. Ananikov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 23. – № 19. – P. 11828. doi: 10.3390/ijms231911828.

122. Rodygin, K.S. Calcium Carbide Looping System for Acetaldehyde Manufacturing from Virtually any Carbon Source / K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, V.P. Ananikov // *ChemSusChem.* – 2020. – Vol. 13. – № 14. – P. 3679-3685. doi: 10.1002/cssc.202000760.

123. Zhu, Y. Sustainable polymers from renewable resources / Y. Zhu, C. Romain, C.K. Williams // *Nature*. – 2016. – Vol. 540. – № 7633. – P. 354-362. doi: 10.1038/nature21001.
124. Geyer, R. Production, use, and fate of all plastics ever made / R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law // *Sci. Adv.* – 2017. – Vol. 3. – № 7. – P. e1700782. doi: 10.1126/sciadv.1700782.
125. Kukhta, N.A. Room temperature cationic polymerization of β -pinene using modified AlCl_3 catalyst: toward sustainable plastics from renewable biomass resources / N.A. Kukhta, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13. – № 9. – P. 2362-2364. doi: 10.1039/C1GC15593H.
126. Hilschmann, J. Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization / J. Hilschmann, G. Kali // *Eur. Polym. J.* – 2015. – Vol. 73. – P. 363-373. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.10.021.
127. Sahu, P. Synthesis and Characterization of a Terpene-Based Sustainable Polymer: Poly-alloocimene / P. Sahu, P. Sarkar, A.K. Bhowmick // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5. – № 9. – P. 7659-7669. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00990.
128. Thomsett, M.R. New renewably-sourced polyesters from limonene-derived monomers / M.R. Thomsett, J.C. Moore, A. Buchard, R.A. Stockman, S.M. Howdle // *Green Chem.* – 2019. – Vol. 21. – № 1. – P. 149-156. doi: 10.1039/c8gc02957a.
129. Cheng, C. Renewable eugenol-based functional polymers with self-healing and high temperature resistance properties / C. Cheng, J. Li, F. Yang, Y. Li, Z. Hu, J. Wang // *J. Polym. Res.* – 2018. – Vol. 25. – № 2. – P. 57. doi: 10.1007/s10965-018-1460-3.
130. Firdaus, M. Terpene-Based Renewable Monomers and Polymers *via* Thiol-Ene Additions / M. Firdaus, L. Montero de Espinosa, M.A.R. Meier // *Macromol.* – 2011. – Vol. 44. – № 18. – P. 7253-7262. doi: 10.1021/ma201544e.
131. Subbiah, S. Direct transformation of 5-hydroxymethylfurfural to the building blocks 2,5-dihydroxymethylfurfural (DHMF) and 5-hydroxymethyl furanoic acid (HMFA) *via* Cannizzaro reaction / S. Subbiah, S.P. Simeonov, J.M.S.S. Esperança,

L.P.N. Rebelo, C.A.M. Afonso // *Green Chem.* – 2013. – Vol. 15. – № 10. – P. 2849-2853. doi: 10.1039/C3GC40930A.

132. Kucherov, F.A. Efficient route for the construction of polycyclic systems from bioderived HMF / F.A. Kucherov, K.I. Galkin, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov // *Green Chem.* – 2017. – Vol. 19. – № 20. – P. 4858-4864. doi: 10.1039/C7GC02211E.

133. Erokhin, K.S. 3D Printing to Increase the Flexibility of the Chemical Synthesis of Biologically Active Molecules: Design of On-Demand Gas Generation Reactors / K.S. Erokhin, E.G. Gordeev, D.E. Samoylenko, K.S. Rodygin, V.P. Ananikov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. – Vol. 22. – № 18. – P. 9919. doi: 10.3390/ijms22189919.

134. Lochmann, L. Preparation of some alkoxides of alkali metals / L. Lochmann, J. Coupek, D. Lim // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1970. – Vol. 35. – № 2. – P. 733-736. doi: 10.1135/cccc19700733.

135. Metlyaeva, S.A. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers / S.A. Metlyaeva, K.S. Rodygin, K.A. Lotsman, D.E. Samoylenko, V.P. Ananikov // *Green Chem.* – 2021. – Vol. 23. – № 6. – P. 2487-2495. doi: 10.1039/D0GC04170J.

136. Lotsman, K.A. Synthesis of Divinyl Ether from 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) and Calcium Carbide / K.A. Lotsman, K.S. Rodygin // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2022. – Vol. 92. – № 11. – P. 2507-2510. doi: 10.1134/S1070363222110378.

137. Armarego, W.L.F. Chapter 4 - Purification of Organic Chemicals in Purification of Laboratory Chemicals (Fifth Edition) / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. - Butterworth-Heinemann: Burlington, 2003. - p. 80-388.

138. Feltham, R.D. Synthesis of new carbonyl complexes of palladium / R.D. Feltham, G. Elbaze, R. Ortega, C. Eck, J. Dubrawski // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24. – № 10. – P. 1503-1510. doi: 10.1021/ic00204a020.

139. Kong, C. Control of the Chemoselectivity of Metal N-Aryl Nitrene Reactivity: C–H Bond Amination versus Electrocyclization / C. Kong, N. Jana, C. Jones, T.G. Driver // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – № 40. – P. 13271-13280. doi: 10.1021/jacs.6b07026.

140. Sheldrick, G. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. Sheldrick // *Acta Crystallogr. A.* – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8. doi: 10.1107/S2053273314026370.
141. Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL / G. Sheldrick // *Acta Crystallogr. C.* – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8. doi: 10.1107/S2053229614024218.
142. Dolomanov, O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42. – № 2. – P. 339-341. doi: 10.1107/S0021889808042726.
143. Laye, C. The Trityl-Cation Mediated Phosphine Oxides Reduction / C. Laye, J. Lusseau, F. Robert, Y. Landais // *Adv. Synth. Catal.* – 2021. – Vol. 363. – № 12. – P. 3035-3043. doi: 10.1002/adsc.202100189.
144. Mrochek, J.E. Bis-(disubstitutedphosphinyl)-alkanes—IV: Extraction of mineral acids, uranium (VI), and some lanthanides / J.E. Mrochek, C.V. Banks // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1965. – Vol. 27. – № 3. – P. 589-601. doi: 10.1016/0022-1902(65)80265-2.
145. Maier, L. Organische Phosphorverbindungen XXXI. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Alkylen- bzw. Arylen- bzw. diphosphiniten und von Bis-(dialkyl- und diaryl-phosphinyl)-alkanen / L. Maier // *Helv. Chim. Acta.* – 1968. – Vol. 51. – № 3. – P. 405-413. doi: 10.1002/hlca.19680510302.
146. Doyle, L.R. A Convenient Synthetic Protocol to 1,2-Bis(dialkylphosphino)ethanes / L.R. Doyle, A. Heath, C.H. Low, A.E. Ashley // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – Vol. 356. – № 2-3. – P. 603-608. doi: 10.1002/adsc.201300787.
147. Sinou, D. Synthesis of a Family of Triarylphosphanes with Fluorous Phase Affinity / D. Sinou, D. Maillard, G. Pozzi // *Eur. J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 2002. – № 2. – P. 269-275. doi: 10.1002/1099-0690(20021)2002:2<269::AID-EJOC269>3.0.CO;2-B.

148. Boehm, P. Mechanistic Investigation of the Nickel-Catalyzed Metathesis between Aryl Thioethers and Aryl Nitriles / P. Boehm, P. Müller, P. Finkelstein, M.A. Rivero-Crespo, M.-O. Ebert, N. Trapp, B. Morandi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – Vol. 144. – № 29. – P. 13096-13108. doi: 10.1021/jacs.2c01595.
149. Tchawou, A.A.S.W. Mechanism-Based Design and Optimization of a Catalytic Electrophilic Cyclopropanation without Diazomethane / A.A.S.W. Tchawou, M. Raducan, P. Chen // *Organometallics*. – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 180-191. doi: 10.1021/acs.organomet.6b00531.
150. Diederich, P. Formation, stabilization and fate of acetaldehyde and higher aldehydes in an autonomously changing prebiotic system emerging from acetylene / P. Diederich, T. Geisberger, Y. Yan, C. Seitz, A. Ruf, C. Huber, N. Hertkorn, P. Schmitt-Kopplin // *Commun. Chem.* – 2023. – Vol. 6. – № 1. – P. 38. doi: 10.1038/s42004-023-00833-5.
151. Zhu, Z. Synthesis of 1,3,5-Trioxanes: Catalytic Cyclotrimerization of Aldehydes / Z. Zhu, J.H. Espenson // *Synthesis*. – 1998. – Vol. 1998. – № 04. – P. 417-422. doi: 10.1055/s-1998-2053.
152. Capon, B. Generation of vinyl alcohol in solution and its slow conversion into acetaldehyde / B. Capon, D.S. Rycroft, T.W. Watson // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1979. – № 16. – P. 724-725. doi: 10.1039/C39790000724.
153. Reddy, G.R. Activation of Benzyl Aryl Carbonates: The Role of Cation- π Interactions / G.R. Reddy, A.S. Avadhani, S. Rajaram // *J. Org. Chem.* – 2016. – Vol. 81. – № 10. – P. 4134-4141. doi: 10.1021/acs.joc.6b00441.
154. Aoyama, H. Hydrolysis of Alkenyl Esters and Ethers Catalyzed by Metal Complexes / H. Aoyama, M. Tokunaga, S.-i. Hiraiwa, Y. Shirogane, Y. Obora, Y. Tsuji // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6. – № 4. – P. 509-512. doi: 10.1021/ol036228j.
155. Watanabe, H. Stereoselective cationic polymerization of vinyl ethers by easily and finely tunable titanium complexes prepared from tartrate-derived diols: isospecific polymerization and recognition of chiral side chains / H. Watanabe, T. Yamamoto, A. Kanazawa, S. Aoshima // *Polym. Chem.* – 2020. – Vol. 11. – № 20. – P. 3398-3403. doi: 10.1039/D0PY00343C.

156. Kyasa, S.K. Synthesis of Ethers via Reaction of Carbanions and Monoperoxyacetals / S. Kyasa, R.N. Meier, R.A. Pardini, T.K. Truttman, K.T. Kuwata, P.H. Dussault // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 80. – № 24. – P. 12100-12114. doi: 10.1021/acs.joc.5b02043.
157. Spiegelberg, B. Use of Iridium-Catalyzed Transfer Vinylation for the Synthesis of Bio-Based (bis)-Vinyl Ethers / B. Spiegelberg, H. Jiao, R. Grauke, C. Kubis, A. Spannenberg, A. Brandt, A. Taden, H. Beck, S. Tin, J.G. de Vries // *Adv. Synth. Catal.* – 2022. – Vol. 364. – № 7. – P. 1251-1263. doi: 10.1002/adsc.202101348.
158. Harada, N. Vinyl polymerization versus [1,3] O to C rearrangement in the ruthenium-catalyzed reactions of vinyl ethers with hydrosilanes / N. Harada, T. Nishikata, H. Nagashima // *Tetrahedron.* – 2012. – Vol. 68. – № 15. – P. 3243-3252. doi: 10.1016/j.tet.2012.02.025.